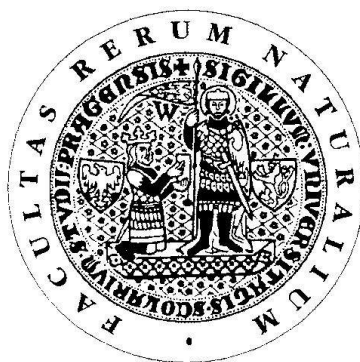


Univerzita Karlova v Praze
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie

Studijní obor: Chemie v přírodních vědách



Marek Verníček

Příprava a vlastnosti ferrocenylem substitovaného difosfinu
Synthesis and properties of a ferrocenyl-substituted diphosphine

Bakalářská práce

Vedoucí závěrečné práce: prof. RNDr. Petr Štěpnička, Ph.D.

Praha, 2013

Tato bakalářská práce byla vypracována v souvislosti s řešením grantového projektu Grantové agentury České republiky číslo 13-08890S a výzkumného záměru finančně podporovaného Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky (projekt MSM0021620857).

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Jsem si vědom toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze, 20. 4. 2013

Poděkování

Chtěl bych poděkovat všem, kteří mě podporovali a pomohli se vznikem této práce. Můj dík patří mému školiteli prof. RNDr. Petru Štěpničkovi, Ph.D., za jeho cenné poradenství, konzultace a měření spekter. Děkuji také RNDr. Ivaně Císařové, CSc., za měření rentgenostrukturních dat. Zároveň děkuji RNDr. Jiřímu Schulzovi za to, že mě zasvětil do tajů anorganické chemie, za měření NMR spekter a jeho neocenitelné poradenství. Ostatním členům kolektivu děkuji za cenné informace, které vždy přišly v případě potřeby.

Můj dík patří i mé rodině a blízkým, za to že vždy stáli při mně.

Obsah

	Shrnutí	4
	Abstract	5
1.	Úvod	6
1.1.	Cíl práce	14
2.	Výsledky práce a diskuse	15
2.1	Diskuse přípravy látek	15
2.2	NMR spektra	18
2.3	IR spektra	23
2.4	Hmotnostní spektra	23
2.5	Rentgenová strukturní analýza	23
3.	Experimentální část	31
3.1	Použité chemikálie	31
3.2	Použité analytické metody	31
3.3	Příprava látek	32
4.	Seznam použitých zkratk	37
5.	Použitá literatura	38

Shrnutí

Název práce: Příprava a vlastnosti ferrocenylem substitovaného difosfinu

Autor: Marek Verníček

Katedra: Katedra anorganické chemie (Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy v Praze)

Vedoucí bakalářské práce: prof. RNDr. Petr Štěpnička, Ph.D.

V rámci této práce byl připraven nový ligand, *N,N*-bis[2-(difenylfosfino)ethyl]amid kyseliny ferocenkarboxylové. Tento ligand byl získán reakcí pentafluorofenylesteru kyseliny ferocenkarboxylové, který byl nově syntetizován, s příslušným aminem. Získaný ligand byl charakterizován ^1H , ^{13}C , ^{31}P NMR spektroskopií, elementární analýzou, měřením IR spekter a hmotnostní spektrometrií. Následně z něho byl připraven sulfid reakcí se sírou v toluenu za zvýšené teploty. Tento sulfid byl charakterizován stejným způsobem a navíc analyzován metodami monokrystalové rentgenostrukturní analýzy. Koordinační vlastnosti ligandu pak byly zkoumány při jeho reakci s $[\text{PtCl}_2(\text{cod})]$ (cod = cyklooktadien) v dichlormethanu. Vzniklý komplex byl popsán pomocí ^1H NMR, hmotnostní spektrometrie, elementární analýzy a také rentgenostrukturní analýzou.

Klíčová slova: ferrocen; fosfinové ligandy; amidofosfiny; platnaté komplexy; krystalová struktura.

Abstract

Title: Synthesis and properties of a ferrocenyl-substituted diphosphine

Author: Marek Verníček

Department: Department of Inorganic Chemistry (Faculty of Science, Charles University in Prague)

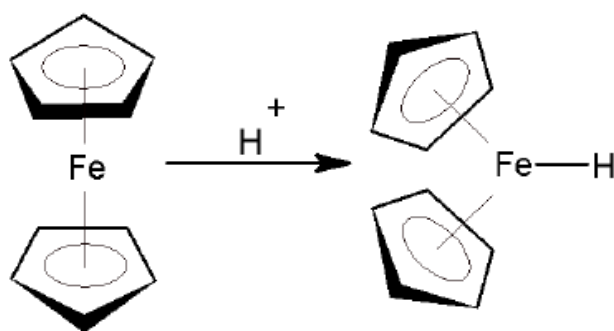
Supervisor: prof. RNDr. Petr Štěpnička, Ph.D.

In this work, a new ligand was prepared, namely *N,N*-bis[2-(diphenylfosfino)ethyl]amide of ferrocenecarboxylic acid. This ligand was obtained by the reaction of pentafluorophenylferrocenecarboxylate, which was newly synthesized, with the appropriate amine. The ligand was characterized by ^1H , ^{13}C , ^{31}P NMR spectroscopy, elemental analysis, IR spectroscopy and by mass spectrometry. Subsequently, a sulphide was prepared from this diphosphine-amide by the reaction with sulfur in toluene at elevated temperature. The sulphide was characterized in the same manner and also analyzed by single-crystal X-ray diffraction analysis. The coordination properties of the ligand were examined in a reaction with $[\text{PtCl}_2(\text{cod})]$ (cod = cyclooctadiene) in dichloromethane. The resulting complex was studied by ^1H NMR, mass spectrometry, elemental analysis and by X-ray structural analysis.

Keywords: ferrocene; phosphine ligands; amidophosphines; platinum(II) complexes; crystal structure.

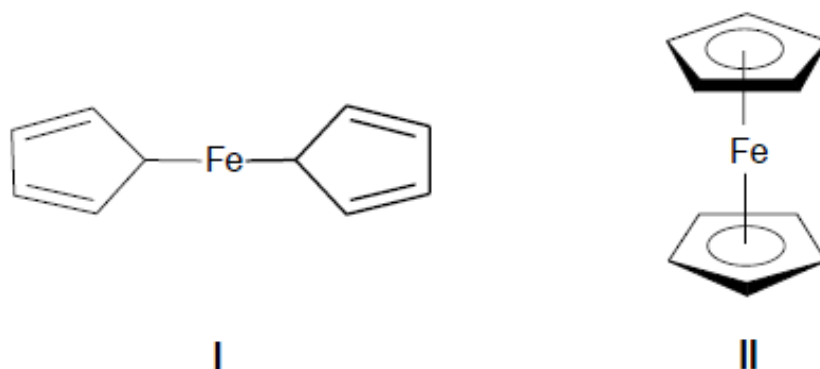
1. Úvod

Největší vědecké objevy vznikají nezřídka náhodou a objev ferrocenu není v tomto ohledu výjimkou. Před 60 lety badatelé Kealy a Pauson zkoušeli připravit fulvalén z cyklopentadienylmagnesium bromidu a chloridu železitého.¹ Vznikající nepolární látka byla izolována ve formě oranžových jehlicovitých krystalů. Elementární analýza poskytla vzorec $C_{10}H_{10}Fe$. Tato diamagnetická látka s teplotou tání $173^{\circ}C$ byla dobře rozpustná v organických rozpouštědlech, byla stálá na vzduchu a odolná dokonce vůči alkalickým hydroxidům a kyselině chlorovodíkové. Až později bylo zjištěno, že velmi silné kyseliny jsou schopné železo protonovat, kdy dochází k deformaci celého skeletu molekuly (Obr. 1.1). Ferrocen má na vzduchu tendenci sublimovat, ale je v zásadě netoxický.



Obr. 1.1 Protonace ferrocenu silnou kyselinou

Jen o pár týdnů později následoval článek pánů Millera, Tebbatha a Tremaina², kteří při snaze připravit aminy z dusíku a nenasycených uhlovodíků na katalyzátoru obsahujícím vyreduované železo připravili tutéž látku. Oba objevitelské týmy shodně navrhly nesprávnou strukturu ferrocenu zobrazenou jako I na Obr. 1.2. Ta totiž uvažuje vznik jediné vazby železa s uhlíkem pro každý cyklopentadienylový kruh. Tato struktura nevysvětlovala vysokou stabilitu této látky. Zanedlouho však spatřila světlo světa skutečná struktura ferrocenu na Harvardově univerzitě (Obr. 1.2, II). Navrhli ji na základě měření infračervených spekter, která obsahovala jen jediný pás odpovídající vazbě C-H, a také spekter v UV-vis oblasti. Strukturu rovněž podporoval nulový dipólový moment.³ Nezávisle na tom strukturu určil i tým E. O. Fischera.⁴



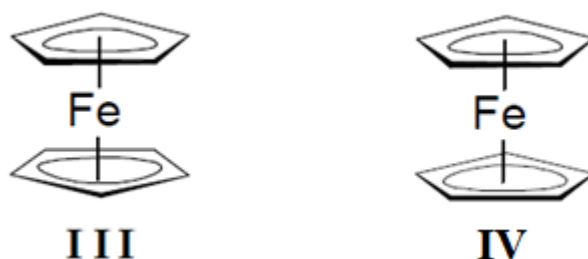
Obr. 1.2 Uvažované struktury ferrocenu

Cyklopentadienylové anionty jsou ve ferrocenu vázány k atomu železa v oxidačním stupni 2+ v η^5 -modu za vzniku „sendvičové struktury“. To je umožněno prostřednictvím všech šesti π -elektronů obou aromatických systémů. Anionty se tak chovají jako η^5 -ligandy a jsou navzájem rovnoběžné. Donace dvanácti elektronů k šesti na železnatém kationtu naplňuje „osmnáctielektronové pravidlo“, které podmiňuje značnou stabilitu struktury. Představitelé výzkumných skupin, Wilkinson a Fischer, kteří se o toto uspořádání zasloužili, byli za tento objev oceněni v roce 1973 Nobelovou cenou.⁵ Wilkinson se zasloužil i o první redoxní studie a isoloval sůl paramagnetické oxidované formy ferrocenu, ferrocenia, ve kterém je železo v oxidačním stupni 3+. Úplná oxidace vede ke vzniku oxidu železitého.

Ferrocen zapůsobil jako „spouštěč“ nového výzkumného směru, v centru molekuly přece mohly být i jiné atomy. Zkoumanými byly tudíž další přechodné kovy jako chrom, titan, kobalt, či ruthenium. Aromatická jádra zas mohla být nahrazena benzenem nebo cyklooktatetraenidovými(2-) anionty. Popis jeho struktury objasnil dlouho nesprávně chápanou strukturu už dávno známých sloučenin, jako jsou Zeisseho sůl $K[PtCl_3(C_2H_4)] \cdot H_2O$ ⁶, Reihlenův komplex železa, butadienu a CO, $[(\eta^4-C_4H_6)Fe(CO)_3]$,⁷ či Heinovy polyfenylchromové soli $(C_6H_5)_5CrBr$.⁸ Organokovové látky, ve kterých je na kov d-bloku navázáno aromatické jádro, jsou dnes nazývány metaloceny.

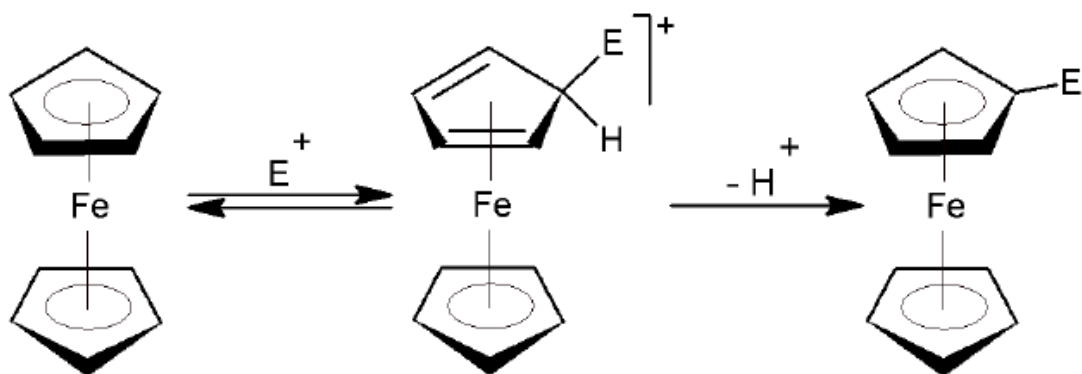
V průběhu krystalizace se vzájemná rotace cyklopentadienylových kruhů zastaví, přičemž výsledná konformace je závislá na teplotě. Za mimořádně nízkých teplot, pod 110 K, krystalizuje ferrocen v orthorhombické krystalografické soustavě, přičemž jednotlivé cyklopentadienyly zaujímají zákrytovou konformaci. Nad touto teplotní hranicí krystalizuje v triklinické soustavě a dochází k vychýlení kruhů ze zákrytové konformace o 9°. Při 164 K je

překonána energetická bariéra pro volnou rotaci kruhů a molekuly mohou nad touto teplotou získat čistě střídavou konformaci. Za laboratorních podmínek krystalizuje ferrocen v monoklinické krystalografické soustavě.⁹



Obr. 1.3 Střídavá a zákrytová forma ferrocenu

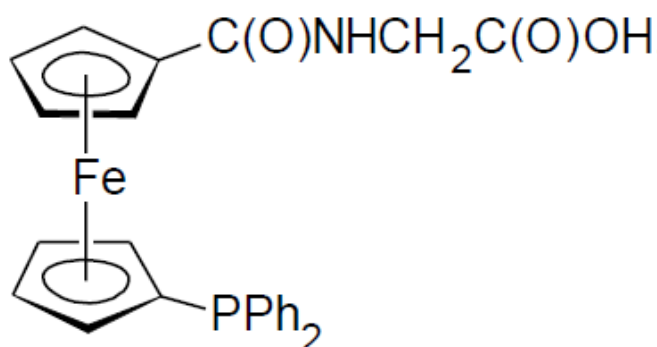
V plynné fázi je energetická bariéra rotace kolem osy molekuly ferrocenu jen asi 4 kJ/mol, což umožňuje snadné přecházení mezi střídavou a zákrytovou konformací.⁹ Rotaci je možné zamezit pomocí objemných substituentů, nebo přemostěním obou kruhů, za vzniku tzv. ferrocenofanů. Vychýlení kruhů z rovnoběžné polohy je možné propojením kruhů s poměrně krátkou spojkou, kterou může být i jediný atom. Čím větší náklon dosáhneme, tím reaktivnější molekula vzniká. Značně reaktivní produkty se pak využívají k polymerizacím. Vzniklé polymery se vyznačují termickou stabilitou, protože samotný ferrocenový skelet je stabilní až do 400 °C, mechanickou odolností či specifickou elektrickou vodivostí.^{10,11,12} Velká chemická stabilita ferrocenu a množství elektronů činí z ferrocenu vynikající elektrodonorový substituent, který se dá modifikovat podle vůle a požadavků v mnohých syntézách. Tyto elektrodonorové vlastnosti jsou důvodem nižší kyselosti kyseliny ferrocenkarboxylové oproti kyselině benzoové. Aromatický charakter cyklopentadienylových kruhů je předurčuje k značně rychlé elektrofilní substituci vodíků, možné jsou taky radikálové substituce. K nejvýznamnějším reakcím ferrocenu proto patří Friedelovy-Craftsovy alkylace a acylace, Manichovy reakce, Vilsmeierova-Haackova formylace, lithiace, merkurace či borylace, které následně otevírají cestu k přípravě složitějších látek.^{9,13} V případě přímé nitrace, sulfonace či halogenace, však nevzniká požadovaný produkt, protože ferrocen přednostně podléhá oxidaci na zelenomodře zbarvené ferrocenium, které je inertní vůči vlastní elektrofilní substituci.



Obr. 1.4 Mechanismus elektrofilní substituce ferrocenu

Oba cyklopentadienylové kruhy nesubstituovaného ferrocenu jsou rovnocenné a mohou prakticky samostatně vstupovat do reakcí, což umožňuje vznik mnoha derivátů substituovaných na jednom i na obou kruzích. Po zavedení prvního substituentu vzniká jen jeden izomér, díky rovnocennosti poloh. Substituce do druhého stupně na stejném kruhu už poskytuje izomerů víc, které mohou být planárně chirální. Chirality je možné dosáhnout i přímým zavedením opticky aktivního substituentu.

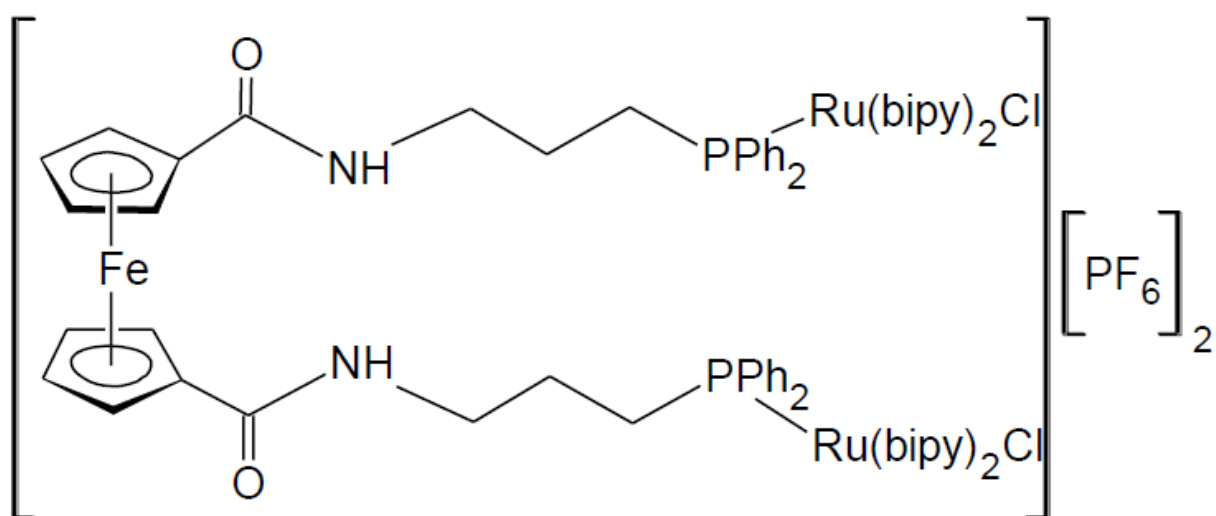
Oblíbenými deriváty ferrocenu v bioanorganické chemii jsou amidy kyseliny ferrocenkarboxylové. Nejednou se přitom využívá vzniku amidové vazby při reakcích s aminokyselinami, peptidy, proteiny i DNA, díky čemuž je možné získat elektrochemicky aktivní látku.^{14,15} Klasické ferrocenylované deriváty, kupříkladu ferrocenylalanin a ferrocenylfenylalanin byly připraveny už v roce 1957.¹⁶ Kombinace koordinačně schopného dusíku na amidu aminokyseliny na jednom kruhu a fosforu z fosfinu na kruhu druhém, jakožto dvou skupin s odlišnými koordinačními preferencemi, přináší nové možnosti využití. I takové ligandy se zkoumají v naší laboratoři. Jejich příkladem je amid 1'-(difenylofosfino)ferrocen-1-karboxylové kyseliny s glycinem.¹⁷



Obr. 1.5 Konjugát 1'-(difenylofosfino)ferrocen-1-karboxylové kyseliny s glycinem

Sekundární amidy a thioamidy kyseliny ferrocenkarboxylové se využívají jako nejjednodušší aniontové senzory.¹⁸ Navázáním ferrocenu na molekulu dochází ke snížení její polariry, což zlepšuje prostupnost dané molekuly skrz napolární membrány v organizmech. Tímto způsobem se zkoumá prostupnost léčiv substituovaných ferrocenem, například přes hematoencefalickou membránu, která odděluje mozek od krve.¹⁹ Modifikace léčiv je potřebná kvůli překonání nabyté rezistence chorob, ferrocen je možné s úspěchem využít na modifikaci léčiv proti malárii, rakovině, AIDS či zánětům plic.^{15,20,21}

Fosfinoferrocenové amidy mohou být využity na rozpoznávání aniontů elektrochemickou metodou pomocí nabitých i neutrálních komplexů přechodných kovů.²²

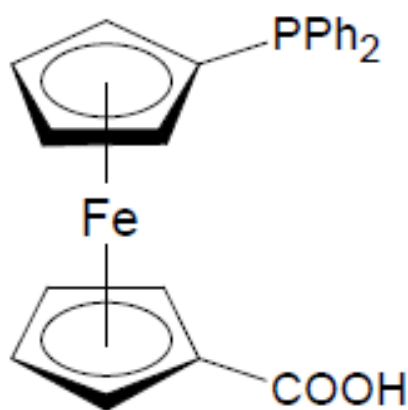


Obr 1.6 Příklad fosfinovaného amidu ferrocenu studovaného jako elektrochemický receptor (bipy = 2,2'-bipyridin)

Ferroceny se díky svému prostorovému uspořádání a možnosti navázání substituentů s unikátními donorovými vlastnostmi uplatňují jako vynikající katalyzátory v případě homogenní i heterogenní katalýzy.^{23,24} Nejlepší vlastnosti v tomto směru poskytují fosfinové ligandy, které jsou formálně odvozeny od fosfánu PH_3 . Jejich možnou nevýhodou je náchylnost k oxidaci fosfinové skupiny na fosfinoxid. Vlastnosti fosforu se dají výrazně ovlivnit pomocí látek navázaných na něm, v závislosti na jejich elektronegativitě. Substituenty s vyšší elektronegativitou, například halogenidy, snižují elektronovou hustotu fosforu a tím oslabují jeho σ -donorové vlastnosti. Zároveň však dochází k posílení π -akceptorových vlastností fosforu, což umožňuje zpětnou donaci elektronové hustoty z d orbitalů kovů. Málo elektronegativní skupiny jako jsou alkyly, aryly a jiné elektrodonorové

substituenty, naopak posilují σ -donorové vlastnosti fosforu a jeho π -akceptorové vlastnosti oslabují.

Navázání samotného ferrocenu tedy činí z fosforu spíše σ -donor. Substitucí ferrocenu je možné získat celou paletu ligandů s odstupňovanými vlastnostmi. Pearsonova teorie měkkých a tvrdých kyselin a bází řadí fosfinové ligandy mezi měkké báze.²⁵ To znamená, že se budou nejlépe koordinovat k měkkým kyselinám, což jsou například palladium, platina, ruthenium, rhodium či rtuť. Pokud obsahuje ligand měkkou i tvrdou skupinu, je označován za hybridní.^{24,26} V takovém případě se může ke kovu vázat zároveň jednou pevnou vazbou a jednou "hemilabilní" méně stálou, která může přenechat koordinační místo ligandu s větší afinitou k danému kovu. Toho se dá využít v případě navázání substrátu katalyzované reakce. Po jeho následném odstoupení proběhne sled rychlých intramolekulárních reakcí, poháněných chelátovým efektem, vedoucích k obnovení hemilabilní vazby. Ta brání vysycení koordinačního místa inhibitorem nebo rozpouštědlem, což může podporovat selektivitu katalyzátoru vůči substrátu. K tomuto účelu se využívají například aminy, amidy, karboxyláty či alkoholáty, což jsou tvrdé donorové skupiny. Možným příkladem jsou fosfinoferrocenové karboxylové kyseliny, které se mohou ke kovu vázat hemilabilně pomocí karboxylové skupiny a pevně pomocí fosfinové skupiny.²⁷

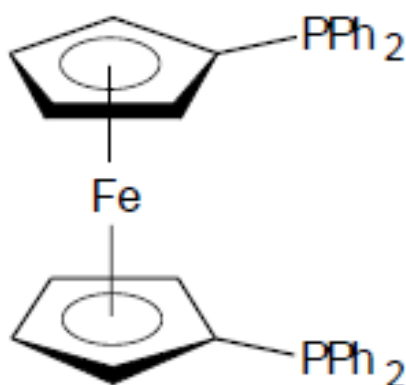


Obr. 1.7 1'-(Difenylofosfino)ferrocen-1-karboxylová kyselina (Hdpf)

Takovým případem je i 1'-(difenylofosfino)ferrocen-1-karboxylová kyselina (Hdpf, Obr. 1.7). Jsou známy planární čtvercové palladnaté a platnaté komplexy, u kterých se nevázaná karboxylová skupina podílí na tvorbě vodíkových můstků, čímž stabilizuje krystalovou

strukturu.²⁸ Pro hydroformylaci alkenů se využívá účinný katalyzátor se základem v rhodném komplexu tohoto ligandu, který je vázán jak pomocí fosforu, tak i kyslíku.^{27,28}

Jedním z nejvýznamnějších fosfinoferrocenových ligandů stále zůstává 1,1'-Bis(difenylfosfino)ferrocen (dppf; **Obr. 1.8**)²³, který se může koordinovat k atomu kovu monodentátně, bidentátně či ve formě můstku pomocí obou svých fosfinových skupin. Jeho příprava se datuje už od šedesátých let pomocí lithiace ferrocenu a následné fosfinylace.²³ Možnost rotace cyklopentadienylových kruhů dává příležitost přizpůsobit se značné škále iontových poloměrů centrálních atomů a zároveň stabilizuje vznikající komplexy.



Obr. 1.8 1,1'-Bis(difenylfosfino)ferrocen

Mezi oblíbené dppf komplexy patří například stálý komplex $[\text{PdCl}_2(\text{dppf})]$. Tento komplex byl použit ke katalýze reakce organohalogenidů s Grignardovými činidly, při Heckově reakci, Suzukiho-Miyaurově reakci i v jiných palladiem katalyzovaných reakcích.²⁹ Palladnaté komplexy dppf rovněž katalyzují karbonylace a nukleofilní allylové substituce. Komplexy s rutheniem a rhodiem katalyzují hydroformylace a hydrogenace.

Fosfinoamidové ligandy jsou rovněž úspěšnými katalyzátory.³⁰ Komplexy s palladiem katalyzují enantioselektivní silylace i allylové alkylace. S komplexy rhodia je možné provádět karbonylaci methanolu.³¹

Možnost využívat substituované ferroceny jako heterogenní katalyzátory jim dává velkou perspektivu pro využití v průmyslu. Obrovské pozitivum je jejich lepší recyklovatelnost a regenerovatelnost, díky čemuž jsou ekologičtější a v neposlední řadě levnější. K příkladu reakci kyseliny benzoové a propargyl alkoholu je takto možné

heterogenně katalyzovat s o něco nižším výtěžkem než v případě homogenní katalýzy, avšak je umožněná recyklace katalyzátoru bez ztráty aktivity.³²

Fosfinoferocenové amidy se dají rovněž aplikovat ve farmaceutickém průmyslu. Fosfor umožňuje koordinaci k měkkému kovu, zatímco amidová skupina podporuje rozpustnost sloučeniny v polárních rozpouštědlech, někdy dokonce ve vodě. Možnost zbavit se ekologicky závadných organických rozpouštědel je nespornou výhodou těchto ligandů. Tyto amidy ve volném stavu neprojevují výraznou cytotoxicitu.³³ Komplexy s palladiem a platinou však cytotoxické jsou. Platnaté komplexy jsou kineticky inertní, co snižuje náchylnost k deaktivaci bočními reakcemi, díky čemu jsou účinnější. Zajímavostí je, že *trans*-komplexy jsou až desetinásobně účinnější než *cis*-komplexy. To by mohlo vést k novým léčivům proti typům rakoviny, které získaly rezistenci na *cis*-platinu.³³ Komplexy technecia a rhenia se uplatňují při studiu modelových sloučenin pro radiofarmaka. Zkoumány jsou hlavně monodentátní a bidentátní fosfiny, stejně jako funkcionalizované bidentátní a tetradentátní fosfiny.³⁴

Perspektiva využití fosfinferrocenových amidů v průmyslu či medicíně je značná, proto jsem se ve své práci pokusil připravit nový ligand spadající do této rodiny a prozkoumat jeho koordinační vlastnosti.

1.1 Cíle bakalářské práce

Cílem této práce bylo navrhnout přípravu a syntetizovat nový ferrocenfosfinamidový ligand, konkrétně *N,N*-bis[2-(difenylfosfino)ethyl]amid kyseliny ferocenkarboxylové. Získaný ligand obsahuje dva fosfinové substituenty, které mají poměrně velkou možnost pohybu. Práce se snaží zdokumentovat vlastnosti tohoto ligandu a jeho sulfidu, který sloužil ke snadnější strukturní charakterizaci tohoto ligandu. V neposlední řadě práce zkoumá koordinační vlastnosti ligandu v jeho platnatých komplexech.

2. Výsledky práce a diskuze

2.1.1 Příprava kyseliny ferrocenkarboxylové

Výchozí látkou pro syntézu byla kyselina ferrocenkarboxylová. Ta byla připravena ve dvou krocích podle ověřeného postupu (schéma 1).³⁵ Prvním krokem byla acylace ferrocenu 2-chlorbenzoylchloridem v přítomnosti chloridu hlinitého v dichlormethanu za chlazení v ledové lázni. Tato reakce je elektrofilní aromatickou substitucí, přičemž vlastní substituční činidlo, acylový kation, vzniká reakcí 2-chlorbenzoylchloridu s AlCl_3 . Zabarvení reakční směsi na modro indikuje průběh reakce a vznik reakčního intermediátu, který je typický tímto výrazným modrým zbarvením. Po přidání vody ke směsi za neustálého chlazení nastává hydrolýza intermediátu a uvolňuje se sytě červený (2-chlorbenzoyl)ferrocen (schéma 1, **1**). Výsledný acylderivát byl extrahován z vodné směsi pomocí dichlormethanu a vysušen stáním nad bezvodým MgSO_4 . Po odpaření rozpouštědla na odparce byla výsledným produktem tmavě červená olejovitá látka. Ta byla bez dalšího čištění použita v dalším kroku.

V druhém kroku byl získaný acylderivát rozštěpen směsí vody a *tert*-butoxidu draselného v prostředí 1,2-dimethoxyethanu. Původně červená směs v průběhu reakce měnila barvu na žlutou a dále na hnědou. Vzniklá draselná sůl kyseliny ferrocenkarboxylové byla extrahována do roztoku hydroxidu sodného. Po okyselení vodního roztoku kyselinou fosforečnou byla vysrážena žlutohnědá kyselina ferrocenkarboxylová (schéma 1, **2**). Ta byla dále přečištěna krystalizací z nasyceného roztoku v horké kyselině octové. Výsledným produktem byly hnědé jehlicovité krystaly ve výtěžku 61 % na výchozí ferrocen. Čistota a identita produktu byla potvrzena pomocí měření ^1H NMR spekter, která se shodovala s literaturou.³⁵

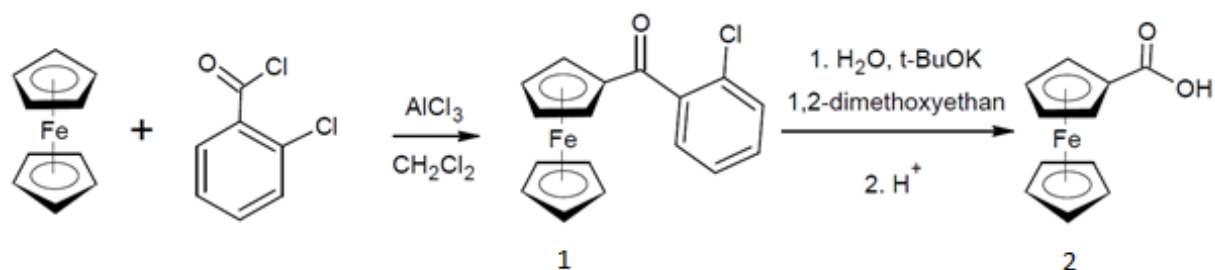


Schéma 1 Syntéza ferrocenkarboxylové kyseliny **2**

2.1.2 Příprava *N,N*-bis[2-(difenylfosfino)ethyl]amidu kyseliny ferocenkarboxylové

Výchozí sekundární amin, *N,N*-bis[2-(difenylfosfino)ethyl]amin, je poněkud méně reaktivní i rozpustný, proto před jeho vlastní reakcí musí být kyselina ferocenkarboxylová nejprve esterifikována pentafluorofenolem postupem podobným přípravě podobného esteru Hdpf popsaného v literatuře.³⁶ Kyselina **2** reagovala s pentafluorofenolem v přítomnosti hydrochloridu 1-[3-(dimethylamino)propyl]-3-ethylkarbodimidu, který měl za úkol vázat vodu, a 4-(dimethylamino)pyridinu, který sloužil jako katalyzátor. Reakce probíhala v prostředí dichlormethanu v ledové lázni a byla ukončená přidáním nasyceného vodního roztoku NaCl. Za laboratorní teploty byl produkt extrahován dichlormethanem a sušen nad síranem hořečnatým. Po chromatografickém přečištění na silikagelu soustavou hexan:ethyl-acetát 5:1 a odpaření na odparce, byl produktem oranžový ester (schéma 2, **3**) v olejovité konzistenci, který postupně ztuhl. Výtěžek byl 89 % a čistota produktu byla potvrzená měřením ¹H, ¹⁹F a ¹³C NMR spekter.

Ester **3** dále reagoval s HN(CH₂CH₂PPh₂)₂·HCl smíchaným s triethylaminem, jakožto silné organické báze, která převádí hydrochlorid na volný amin, a za přítomnosti 4-(dimethylamino)pyridinu v *N,N*-dimethylformamidu. Po reakci byla směs přefiltrována přes teflonový filtr a odpařena do olejovité konzistence. Po opětovném rozpuštění byl produkt extrahován do dichlormethanu a sušen nad MgSO₄. Na závěr byl vzniklý amid (schéma 2, **4**) ještě přečištěn chromatografií na silikagelu v soustavě hexan:ethyl-acetát 3:1. Výsledkem byl oranžovočervený produkt ve výtěžku 72 %. Struktura amidu byla potvrzena ¹H, ¹³C a ³¹P NMR spektroskopií, kvůli pozorovatelným rozšířením způsobeným dynamikou na fosfinovém pendantu byla změřena rovněž teplotně závislá ¹H NMR spektra. Strukturu potvrzovala i hmotnostní spektrometrie a elementární analýza. Doplnkové informace poskytla IR měření.

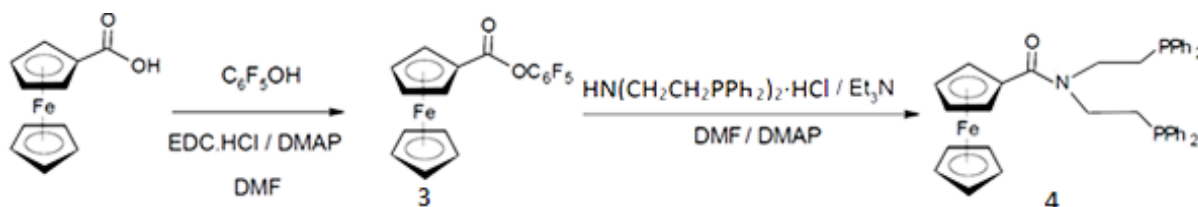


Schéma 2 Syntéza *N,N*-bis[2-(difenylfosfino)ethyl]amidu kyseliny ferocenkarboxylové (**4**) z pentafluorofenylového esteru této kyseliny (**3**)

2.1.3 Sulfid a komplex ligandu

Fosfin (**4**) vzdoroval pokusům o krystalizaci. Z důvodu obvykle jednodušší krystalizace fosfinsulfidů byl proto z ligandu takovýto sulfid připraven (schéma 3, **5**). K jeho získání sloužila přímá reakce se sírou v toluenu při teplotě 60 °C. Po filtraci skrz teflonový filtr byl sulfid přečištěn ještě chromatografií na silikagelu v soustavě dichlormethan:methanol 50:1. Sulfid byl následně rozpuštěn v horkém ethyl-acetátu, který byl pomocí hexanu, který nerozpouští požadovanou látku, doplněn na nasycený roztok. Výsledkem byly červenooranžové krystaly, z kterých se určila struktura rentgenovou difrakcí. Tato nová látka byla rovněž charakterizována obdobně jako ligand.

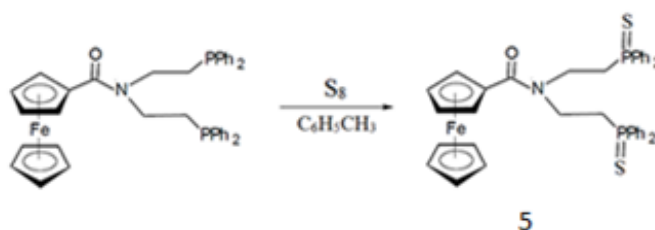


Schéma 3 Syntéza sulfidu **5**

Koordinační vlastnosti ligandu byly zkoumány v platnatých komplexech, protože komplexy s palladiem nejevily snahu o krystalizaci v jakékoli definované podobě. Výchozí prekursor pro nový komplex byl 1,5-cyklooktadienový platnatý komplex, $[\text{PtCl}_2(\text{cod})]$. Ten reagoval s ligandem v poměru 1:1 v dichlormethanu. Po odpaření směsi byl odparek rozpuštěn v troše dichlormethanu a vysrážen v nadbytku pentanu. Odsátý komplex (schéma 4, **6**) byl sušen v exikátoru a izolován ve výtěžku 95%. Jeho čistota byla ověřena pomocí měření ^1H NMR, ^{31}P NMR a elementární analýzou. Dále byl charakterizován pomocí IR měření a hmotnostní spektrometrií. Jeho žluté krystaly se podařilo získat pozvolnou difuzí dichlormethanu převrstveného absolutním ethanolem. Struktura byla určena rovněž rentgenovou difrakcí.

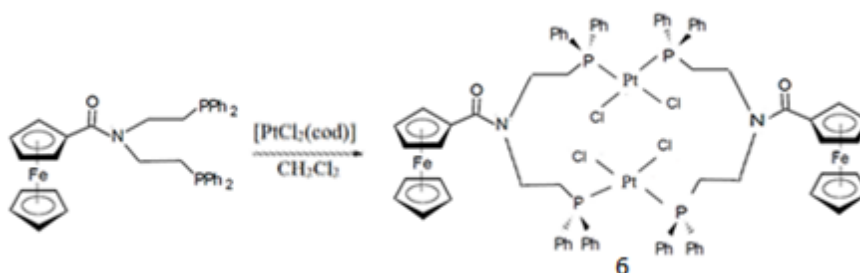


Schéma 4 Syntéza platnatého komplexu ligandu **6**

2.2 NMR spektra

NMR spektra sloužila k potvrzení struktury a čistoty látek. V případě kyseliny **2** i esteru **3** se ^1H spektra naměřená v deuterovaném chloroformu shodovala s použitou literaturou^{35,36}, což vyloučilo nutnost dalších charakterizací těchto látek. V případě nesubstituovaného ferrocenu je možné nalézt všechny rovnocenné vodíky s chemickým posunem δ_{H} 4.15 ppm. V případě monosubstituovaného ferrocenu zůstávají hodnoty nesubstituovaného kruhu stejné pro všechny vodíky, zatímco substituovaný kruh má dva typy stejných vodíků. Hodnoty singletu posunu vodíku nesubstituovaného cyklopentadienylového kruhu se u látek **2** a **3** nalézaly v okolí posunu δ_{H} 4.3 ppm. To svědčí o tom, že karboxylová skupina i silně elektrofilní ester odtažují z ferrocenu elektronovou hustotu tak silně, že odstínují i nesubstituovaný cyklopentadienyl. Co se týče substituovaného kruhu, jsou zde dva typy různých vodíků, které jsou ve spektru rozlišitelné ve formě zdánlivých tripletů. Z důvodu odčerpávání elektronové hustoty karboxylovou skupinou stoupá odstínění vodíku se zmenšující se vzdáleností ke karboxylu. Pentafluorofenylesterová skupina je ještě silnější elektrofil, takže odstíní tyto vodíky ještě víc. Důkazem jsou posuny na tomto kruhu pro kyselinu δ_{H} 4.47, 4.87 ppm, zatímco pro ester jsou posuny větší: δ_{H} 4.58, 4.98 ppm.

Signály uhlíků v blízkosti atomů fluoru z ^{13}C NMR spektra esteru jsou dodatečně štěpeny atomy fluoru. V případě atomů samotného esterového kruhu jsou štěpeny na dublety multipletů. Dubletové štěpení daného atomu přímo navázaným atomem fluoru je s interakční konstantou $^1J_{\text{CF}}$ kolem 250 Hz. Spektra ^{19}F pro tuto látku potvrzují přítomnost třech typů atomů fluoru, které se vzájemně štěpí v závislosti na poloze na kruhu. Fluor v poloze para je štěpen dvěma sousedními atomy fluoru na triplet s interakční konstantou 22 Hz, zatímco fluory v polohách ortho a meta jsou vzájemnými interakcemi štěpeny až na multiplety.

Vodíková spektra ligandu, jeho sulfidu a komplexu jsou shrnuta v přehledné tabulce č. 2.1. Tato spektra byla měřena v deuterovaném chloroformu, s výjimkou pro platnatý komplex ligandu, byl z důvodu rozpustnosti měřen v deuterovaném dichlormethanu, takže porovnávání těchto hodnot s předešlými dvěma je možné jenom s určitým nadhledem, nicméně ukazuje určité tendence. Skupina terciárního amidu odstiňuje ferrocenyl podstatně méně než kyselina či ester, a proto ponechává nesubstituovaný cyklopentadienyl takřka beze změny oproti nesubstituovanému ferrocenu a i substituovaný cyklopentadienyl se nachází

blíž k nule. Poměrně vzdálené změny na fosforu rovněž částečně ovlivňují odstínění ferrocenu a to velice markantně hlavně v případě sulfidu.

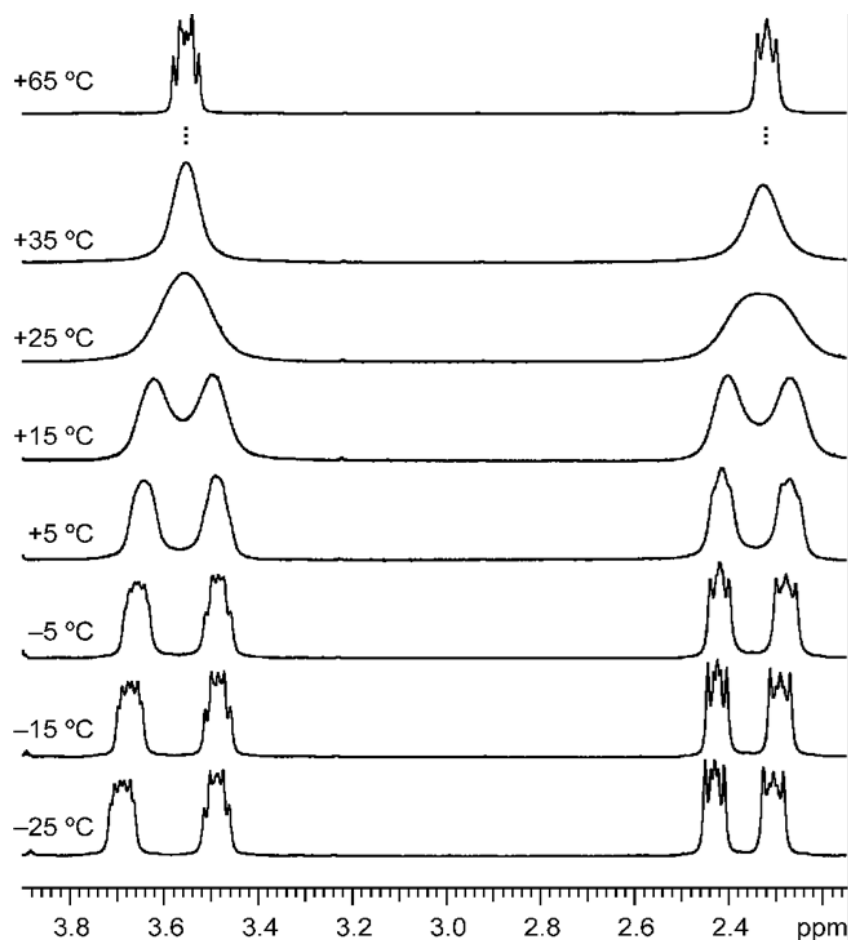
Tabulka č. 2.1 Posuny ve vodíkových spektrech v ppm

Skupina	4 (65 °C, CDCl ₃)	4 (-25°C, CDCl ₃)	5 (25 °C, CDCl ₃)	6 (25°C, CD ₂ Cl ₂)
CH ₂ P	2.31 (m)	2.30 (m)	2.88 (m)	1.95 (br s)
		2.43 (m)		3.24 (br s)
NCH ₂	3.55 (m)	3.48 (m)	3.77 (br s)	3.81 (br s)
		3.68 (m)	3.95 (br s)	4.41 (br s)
C ₅ H ₅	4.15 (s)	4.15 (s)	4.21 (s)	4.19 (s)
2 vzdálenější vodíky C ₅ H ₄	4.15 (zdánlivý t)	4.19 (zdánlivý t)	4.34 (zdánlivý t)	4.27 (zdánlivý t)
2 bližší vodíky C ₅ H ₄	4.40 (zdánlivý t)	4.31 (zdánlivý t)	4.69 (zdánlivý t)	4.31 (zdánlivý t)
PPh ₂	7.28 – 7.42 (m)	7.35 – 7.53 (m)	7.40 – 7.50 (m) 7.82 – 8.00 (m)	7.00 – 7.80 (m)

Ramena jsou omezeně pohyblivá a jejich NMR projev je teplotně závislý, což bylo zdokumentováno v případě čistého ligandu. Za normálních podmínek jsou signály vodíku methylenů poměrně rozšířeny kvůli jejich „pomalé dynamice“ (Obr. 2.2.1). Zvýšením teploty na 65 °C je však pohyb tak rychlý, že můžeme pozorovat jediný signál pro každou methylenovou skupinu (NCH₂ a PCH₂). Naopak ochlazením na -25°C je pohyb ramen zpomalen natolik, že methylenové skupiny na jednotlivých ramenech jsou rozlišitelné v podobě celkem čtyř signálů.

Navázání síry na fosfor odčerpává elektronovou hustotu z těchto ramen. Odstínění je zvláště patrné na methylenové skupině navázané přímo na fosfor. Skupina navázaná na dusík si zachovává rozlišení dvou signálů i při normální teplotě. Po koordinaci ramen do komplexu s platinou, vedoucí k dalšímu omezení pohybu, je viditelné rozšíření signálů v spektru a zároveň se viditelně liší jednotlivá ramena, s rozdílem v posunu více jako 1 ppm u methylenové skupiny navázané na fosforu. Vodíky fenyly navázaných na fosforu se vyskytují v rozsahu δ_H 7.00 - 8.00. V případě sulfidu jsou víc posunuty k nižšímu poli. Fenyly

v komplexu pokrývají téměř celý tento rozsah, z důvodu jejich odlišného okolí po ukotvení v komplexu a rozšíření vlivem „pomalé dynamiky“ po koordinaci k platině.



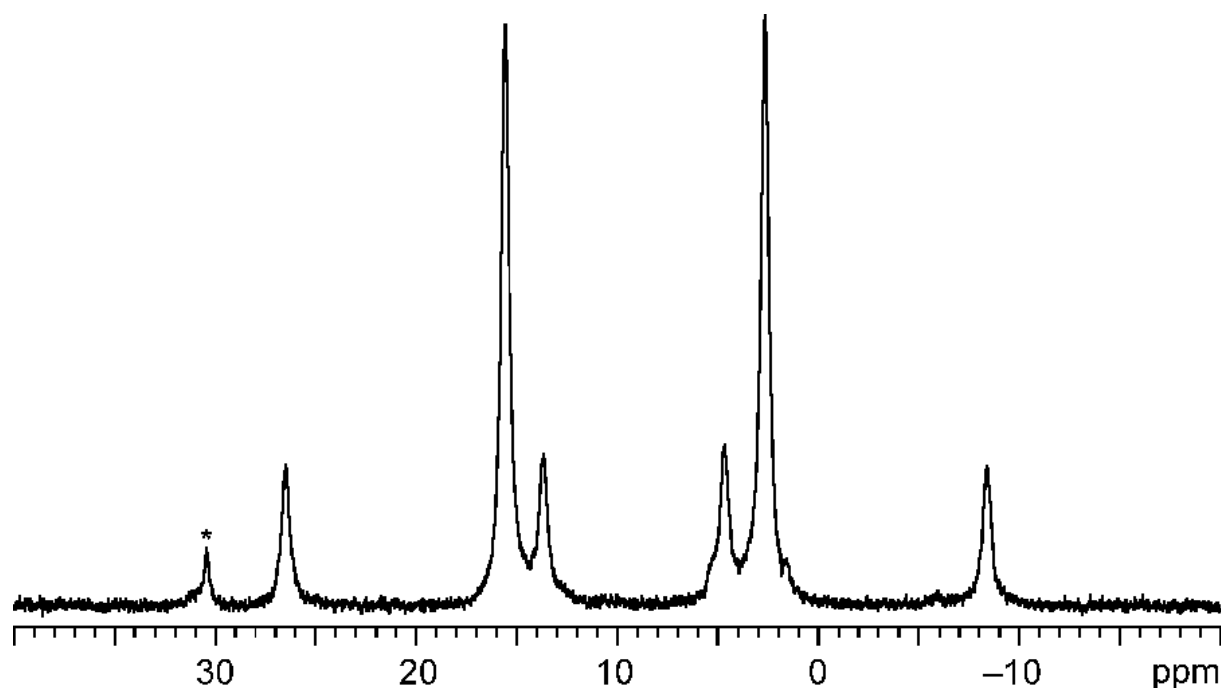
Obr. 2.2.1 Teplotní závislost ^1H NMR spektra ligandu 4

Fosforová spektra sloučenin **4** – **6** se rovněž významně liší (Tabulka č. 2.2). Posun signálu v případě čistého ligandu je v záporné části spektra oproti standardu, kterým je vodný roztok 85% H_3PO_4 . Při $-25\text{ }^\circ\text{C}$ jsou pozorovatelné dva signály. Jeden s posunem δ_{P} -21.9 a druhý -20.5 ppm. S rostoucí teplotou se postupně slučují a zároveň posouvají k méně záporným hodnotám, takže při $65\text{ }^\circ\text{C}$ je pozorovatelný jediný signál s posunem δ_{P} -19.3 ppm. Navázáním síry na atom fosforu se signály posunou výrazně do kladných hodnot spektra. Při $25\text{ }^\circ\text{C}$ je ve spektru fosfinsulfidu **5** možné vidět dva signály v okolí posunu 40 ppm. Platina, která se koordinačně váže na fosfor, rovněž posouvá tyto hodnoty do kladných částí spektra a zvyšuje rozdíl posunu těchto dvou signálů až na 13 ppm, zatímco v případě sulfidu byl rozdíl 3.4 ppm a pro ligand jen 2.6 ppm. Platina zároveň jako magneticky aktivní jádro (^{195}Pt , $I = \frac{1}{2}$) způsobuje vznik satelitů fosforu s interakční konstantou přes 3500 Hz (**Obr. 2.2.2**).

Tabulka č. 2.2 Posuny ve fosforových spektrech v ppm

	4 (65 °C, CDCl ₃)	4 (-25 °C, CDCl ₃)	5 (25 °C, CDCl ₃)	6 (25 °C, CD ₂ Cl ₂)
Posun ³¹ P	-19.3 (s)	-21.9 (s) -20.5 (s)	37.9 (s) 41.3 (s)	2.6 (s s Pt satelity, ¹ J _{PtP} = 3574 Hz) 15.6 (s s Pt satelity, ¹ J _{PtP} = 3538 Hz)

Uhlíková spektra komplexu nebyla měřena z důvodu rozšíření signálů a nízké rozpustnosti látky. Ostatní naměřená data jsou shrnuta v tabulce č. 2.3. Uhlíky navázané na NMR aktivní fosfor, případně v jeho blízkosti jsou štěpeny na dublety. V případě ligandu je možné rozlišit dva signály pro každou ekvivalentní skupinu na ramenou ligandu, avšak u sulfidu jsou signály uhlíku v blízkosti fosforu poměrně rozšířeny a rozlišení se ztrácí. Ztrácí se i rozlišení uhlíků na substituovaném cyklopentadienylu. Zajímavostí je, že zatímco v spektru ligandu je para uhlík fenylové skupiny odstíněn míň než uhlík v poloze meta, u sulfidu je tomu naopak.



**Obr. 2.2.2 ³¹P NMR Spektra komplexu 6 s platinovými satelity,
hvězdička označuje signál nečistoty**

Tabulka č. 2.3 Posuny v uhlíkových spektrech v ppm

Skupina	4 (-25°C, CDCl ₃)	5 (25 °C, CDCl ₃)
CH ₂ P	25.75 (d, ¹ J _{PC} = 13 Hz) 28.06 (d, ¹ J _{PC} = 13 Hz)	31.0 (very br m)
NCH ₂	44.45 (d, ² J _{PC} = 25 Hz) 45.88 (d, ² J _{PC} = 31 Hz)	42.8 (br s) 44.7 (br s)
C ₅ H ₅	69.53	69.7 (br s)
2 vzdálenější uhlíky C ₅ H ₄	69.95	70.59 (br s)
2 bližší uhlíky C ₅ H ₄	70.20	
C _{ipso} C ₅ H ₄	76.25	75.54 (br s)
CH _{ortho} PPh ₂	128.49 (d, ² J _{PC} = 7 Hz) 128.66 (d, ² J _{PC} = 7 Hz)	128.89 (br d, ² J _{PC} = 10 Hz)
CH _{para} PPh ₂	128.69 129.07	131.74 (br s)
CH _{meta} PPh ₂	132.57 (d, ³ J _{PC} = 18 Hz) 132.68(d, ³ J _{PC} = 19 Hz)	130.98 (br d, ³ J _{PC} = 10 Hz)
C _{ipso} PPh ₂	136.78 (d, ¹ J _{PC} = 11 Hz) 137.36 (d, ¹ J _{PC} = 12 Hz)	132.46 (br s)
C=O	170.30	172.00

2.3 IR spektra

IR spektroskopie byla použita jen jako doplňková metoda pro charakterizaci látek. Spektra látek byla měřena v nujolu po odečtení pozadí tvořeného vzduchem a KBr destičkami. Oblast od 500 do přibližně 1500 cm^{-1} je charakteristická pro každou látku a je nazývána „fingerprint“. Je poměrně obtížné přiřazovat jednotlivé pásy k funkčním skupinám, existují však charakteristické hodnoty jednotlivých skupin, které se ve spektru dají snadno vyhledat. V případě ligandu, jeho sulfidu i komplexu je přítomná vibrace charakteristická hodnota pro terciární amidy, označována jako amid I. Tato hodnota se pro všechny tři látky nachází v přibližně stejné oblasti a to v rozsahu $1605 - 1615\text{ cm}^{-1}$. Minimální vliv substituentů na fosforu na tuto hodnotu je způsoben poměrně velkou vzdáleností těchto skupin.

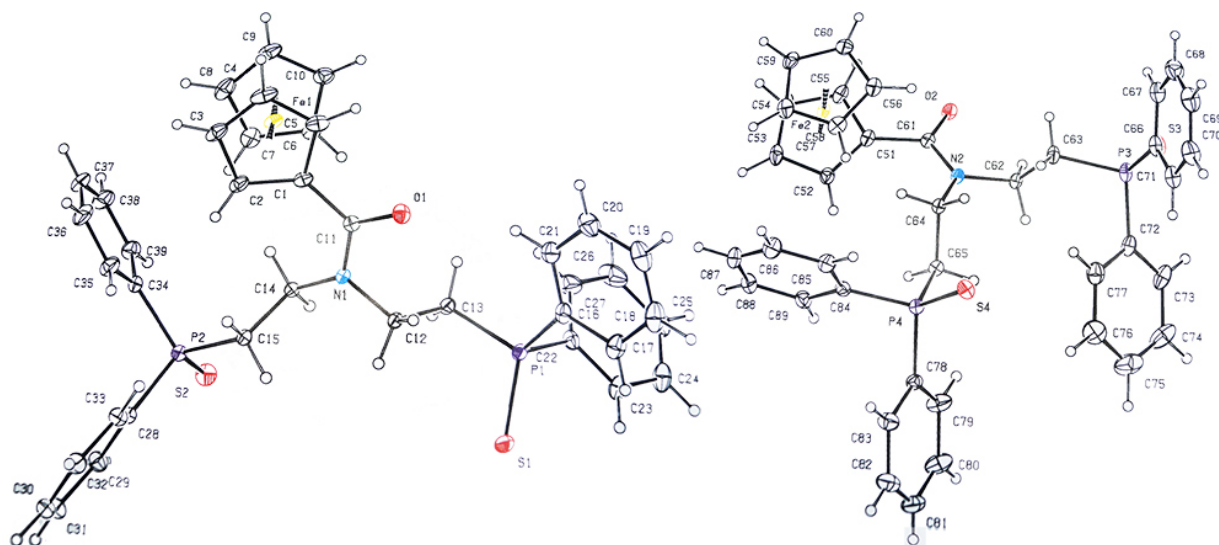
2.4 Hmotnostní spektra

Složení nově připravených látek bylo potvrzeno rovněž hmotnostní spektrometrií (MS) s ionizací elektrosprejem (ESI). Co se týče ligandu, byly ve spektru přítomny tři kationty. Kation obsahující sodík $[4 + \text{Na}]^+$ o m/z 676 (dominantní), kation $[4 + \text{K}]^+$ o m/z 692 a dále kation obsahující proton $[4 + \text{H}]^+$ o m/z 654. V případě sulfidu byl opět výrazný ion $[5 + \text{Na}]^+$ o m/z 740, ion $[5 + \text{H}]^+$ o m/z 718 a ion $[5 + \text{K}]^+$ o m/z 756.

Pro komplex byly charakteristické hodnoty m/z 884 odpovídající $[(4)\text{PtCl} + \text{H}]^+$, nejvýraznější peak o m/z 942 pro $[6 + \text{Na}]^+$ a peak o m/z 958 pro $[6 + \text{K}]^+$. Pozorován byl i ion o m/z 848 odpovídající částici $[(4)\text{Pt}]^+$, která ztratila všechny atomy chlóru. Tyto hodnoty však odpovídají „monomerním“ fragmentům dimerní molekuly komplexu. Molekulový ion za použité voltáže 125 V nebyl stabilní. Bylo možné jej však pozorovat při vyšších voltážích. Při 158 V jsou přítomny peaky o m/z 1861 pro $[\text{FeC}_{10}\text{H}_9\text{CON}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{PtCl}_2]_2\text{Na}^+$ a m/z 1877 odpovídající $[\text{FeC}_{10}\text{H}_9\text{CON}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{PtCl}_2]_2\text{K}^+$.

2.5 Rentgenová strukturní analýza

Pomocí rentgenové difrakce na monokrystalech byla stanovena struktura sulfidu ligandu **5**. Krystal o velikosti $0.35 \times 0.35 \times 0.67\text{ mm}^3$ byl získán z horkého nasyceného roztoku v ethylacetátu/hexanu. Látka krystalizuje v monoklinní mřížce a prostorové grupě $P2_1/n$. Sulfid se v krystalu vyskytuje ve dvou různých konformacích (Obr. 2.5.1).



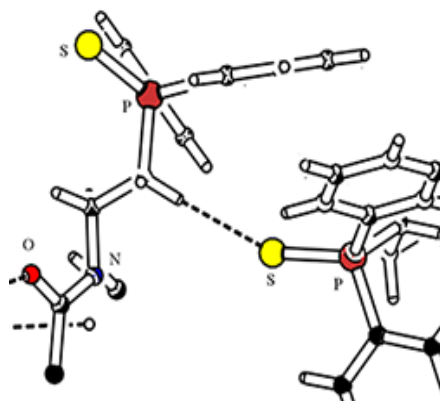
Obr. 2.5.1 Dvě strukturně nezávislé molekuly sulfidu 5 v krystalu

Strukturní parametry sulfidové skupiny byly porovnány s fosfinsulfidem byl $\{\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2 - 1)(\text{NHMeTs} - 2))(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]\}^{38}$, Ts = 4-toluénsulfonyl, který je dále označen **A**.

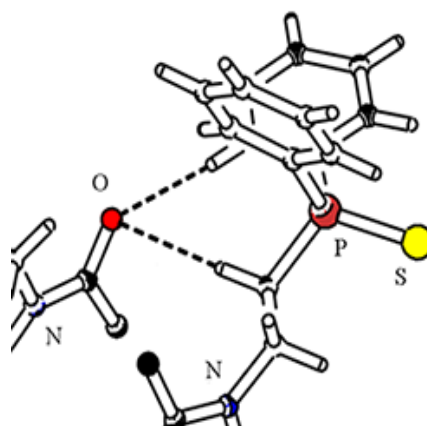
Mezi molekulami sulfidu **5** jsou pozorovatelné slabé vodíkové vazby mezi atomem síry jedné molekuly a methylenovými vodíky při fosforu molekuly druhé (Obr. 2.5.2). Podobný motiv vodíkových můstků je možné najít i u srovnávané molekuly **A** mezi sírou a vodíkem na blízkém atomu dusíku s $\text{S} \cdots \text{N}(\text{NH})$ ca. 3.3 Å. Amidový kyslík v **5** vstupuje do interakce rovněž s methylenovými vodíky při fosforu sousední molekuly a s atomem vodíku na přilehlé fenylové skupině této molekuly (Obr. 2.5.3). Z tohoto důvodu se fosfinovaná ramena trochu natáčí, což způsobuje vznik různých konformací. Jednotlivé konformace jsou v krystalu uspořádané střídavě a tvoří pásy probíhající napříč krystalem (Obr. 2.5.4).

Tabulka č. 2.4 Délky vodíkových vazeb

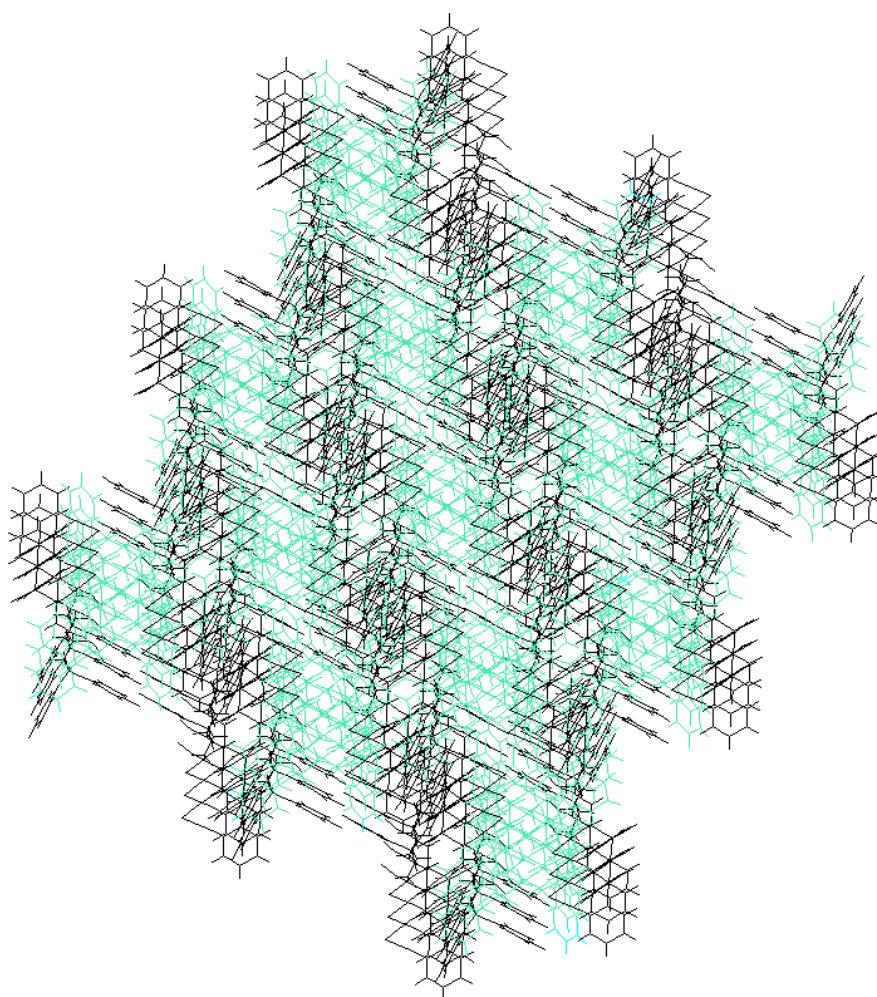
Vazba	Délka vazby [Å]
S...C(CH ₂)	3.556(2)
O...C(CH ₂)	3.436(2)
O...C(Ph)	3.304(2)



Obr. 2.5.2 Vodíkový můstek síry
k methylenovému vodíku



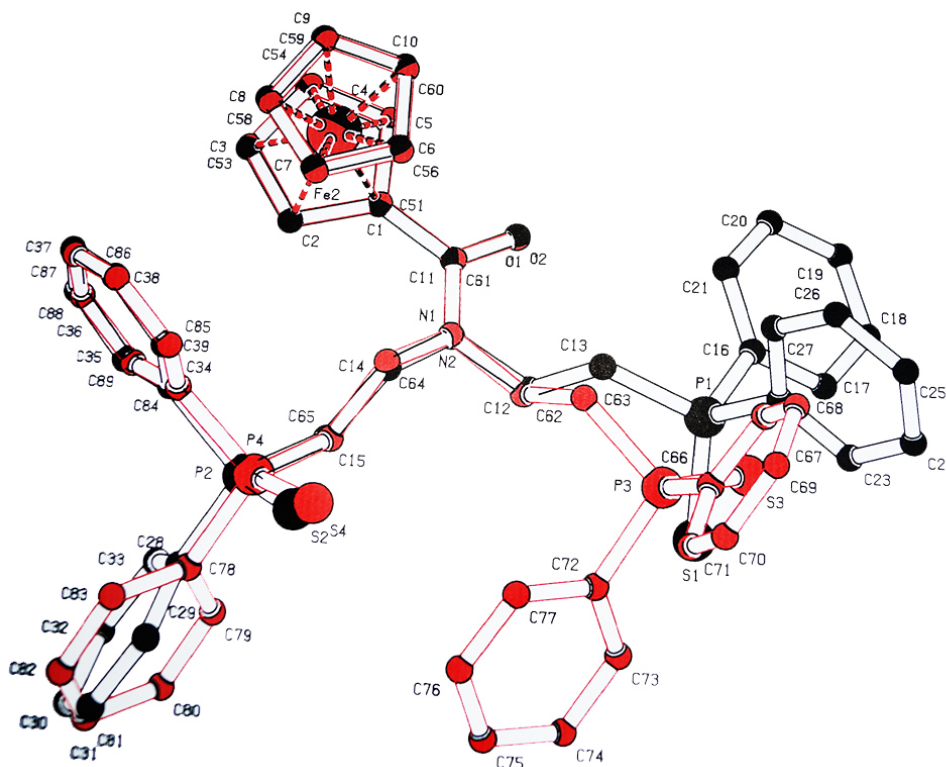
Obr. 2.5.3 Vodíkové můstky kyslíku
k methylenovému vodíku a přilehlému
fenylu



Obr. 2.5.4 Uspořádání konformací v krystalu sulfidu 5, strukturně nezávislé molekuly
jsou odlišeny barevně

Vybrané vazebné vzdálenosti a úhly vypočtené pro obě molekuly fosfinsulfidu **5** pomocí programu Platon³⁷ přehledně shrnuje tabulka č. 2.5.

Konformery sulfidu se liší v úhlu svíraném středy cyklopentadienylů a atomy železa. Zatímco jeden konformér je téměř nezakřiven, stejně jako porovnávaný sulfid **A**, druhý konformér je vychýlen od přímky o 7.53(5)°. Pozorovatelná je rovněž rotace cyklopentadienylů oproti zákrytové poloze. Ta je způsobená pravděpodobně repulzí methylenovým vodíkem v blízkosti ferrocenu. U jednoho konforméru sulfidu je to zhruba 3°, u druhého už téměř 8°. Dvě struktury sulfidu jsou si jinak dost podobné až po atom dusíku (Obr 2.5.6), avšak pak nastává na první methylenové skupině torze, která vede ke změně poloh všech fenylů na fosforu, především však na jednom ze dvou nezávislých ramen.



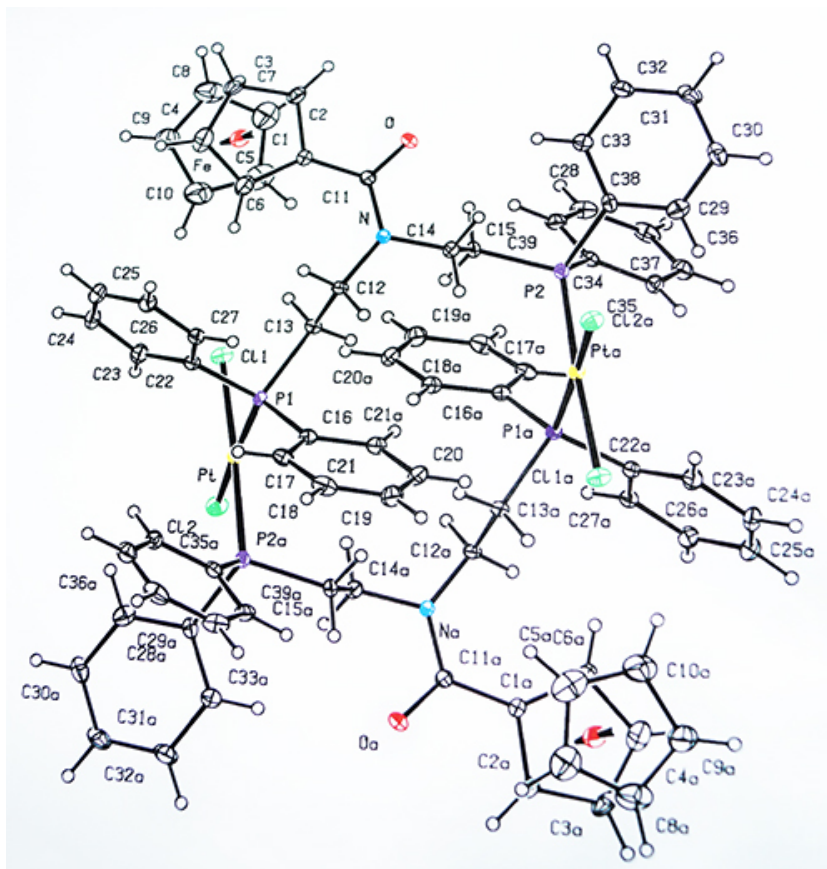
Obr 2.5.6 Porovnání sulfidových struktur pomocí překryvu

Úhel vytyčený kyslíkem a dusíkem na amidovém uhlíku je u sulfidu zhruba 120°. Jak již bylo zmíněno, připojené větve se liší konformací. Atomy jedné větve od dusíku po fosfor jsou téměř v jedné rovině, zatímco u druhé větve dochází k torzi až o 11.94(8)°, což je velice pravděpodobně způsobené kyslíkem, který se vyskytuje jen 2.61(2) Å nad touto vazbou a svou repulzí ji vytlačuje z roviny. Vazebná vzdálenost fosforu a síry se u obou molekul sulfidu a porovnávané látky **A** liší jen minimálně. Úhel, který vzájemně svírají fenylly na fosforu se liší o 10.84(2)°. To je způsobeno pravděpodobně právě natočením fenylu z jedné fosfinové

skupiny ke kyslíku z důvodu slabé vodíkové vazby. Dalším zajímavým parametrem je vzájemný úhel rovin fenylových kruhů. U první molekuly jsou fenylly natočeny téměř stejným způsobem. Vzájemné natočení skupin je u první dvojice jen $9.82(14)^\circ$ a u druhé $24.70(13)^\circ$. Naopak tomu je u druhé konformace, kde na jednom fosforu je úhel rovin $54.34(11)^\circ$ a na druhém až $67.18(3)^\circ$. Zajímavý pohled se skýtá i při porovnávání nevazebných vzdáleností atomů fosforu jednotlivých skupin. Konformace sulfidu poukazují na to, jaký rozptyl jsou tyto skupiny schopné pokrýt. V případě prvního konforméru je stabilní vzdálenost v krystalu $7.2181(7) \text{ \AA}$, u druhého konforméru je to jen $6.2712(7) \text{ \AA}$.

Platnatý komplex **6** vykrytalizoval difuzí v soustavě dichlormethan/absolutní ethanol. Měřený krystal měl rozměry $0.09 \times 0.12 \times 0.30 \text{ mm}^3$. Látka krystalizuje v monoklinní mřížce v prostorové grupě $P2_1/n$ shodně jako sulfid. Komplex krystalizuje v jediné formě (Obr. 2.5.2), avšak jen její polovina je strukturně nezávislá, neboť těžiště molekuly koinciduje s krystalografickým středem symetrie. Vybrané parametry jsou opět v tabulce č. 2.5.

Struktura komplexu **6** byla porovnána s podobným komplexem palladnatým,³⁹ $[\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{CON}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{PdCl}_2]_2$. Tento komplex, narozdíl od komplexu připraveného v této práci, krystalizoval ve formě *trans*, ale rovněž jako dimer.



Obr. 2.5.2 Molekulová struktura komplexu 6

Platnatý komplex přivádí ferrocen do blízkosti jednoho z atomů chlóru, který je od vodíku na ferrocenu vzdálen jen pouhé 3 Å. To vytáčí cyklopentadienyly ferrocenu vzjemně až o 11.5(6)°. Je pozorovatelné i zkrácení vazby mezi cyklopentadienyly a železem u komplexu oproti sulfidu. Dimerní komplex s *cis* geometrií umísťuje na protilehlých stranách periferie molekuly ferrocenu. Fenylové skupiny jednoho fosforu molekuly se vytáčí ven z komplexu, zatímco další dva fenyly na druhém fosforu v poloze *cis* jsou umístěny ve středu komplexu, tísněné z jedné strany ferrocenem, z druhé fenylovou skupinou.

Délka C=O vazby se mění velice málo ve srovnání s fosfinsulfidem a zmíněným palladnatým komplexem. Úhel vytyčený kyslíkem a dusíkem na amidovém uhlíku u připraveného komplexu klesá na 118.7(5)°, na rozdíl od komplexu palladnatého, u kterého je to podobně jako u sulfidu téměř 120°. Prostorová torze větví od dusíku po fosfor je v případně komplexu jen velmi malá, kolem 3.5 °.

Okolí jednotlivých dvojic fenylu se na jednotlivých fosfínech úplně liší, jak už bylo popsáno výše. Fenyly vytočené ven z molekuly jsou pod uhem 90.56(8)°, zatímco fenyly mezi nimi a ferrocenem jsou okolními skupinami odtaženy na 112.16(8)°. V porovnávaném *trans*-komplexu **6** si tyto fenyly z důvodu téměř stejného okolí udržují navzájem podobný rozptyl, a to 103.74(9) a 104.07(9)°.

V koordinační sféře platiny jsou navázány dva fosfory z dvou různých molekul ligandu, které jsou ve vzdálenosti 3.375(2) Å. Fosfory jedné molekuly, jejichž vzdálenost byla porovnávaná i u sulfidů, se v tomto komplexu nachází přibližně uprostřed mezi stabilními vzdálenostmi u sulfidů a to ve vzdálenosti 6.680(2) Å. Navázané substituenty na platině netvoří dokonalý čtverec. Úhly mezi substituenty na platině nejsou 90°, nýbrž jen 86.69(5)° mezi relativně malými atomy chlóru a 96.89(6)° mezi objemnými fosfory. Podobně u porovnávaného palladnatého komplexu úhel protilehlých skupin není 180 ° ale 165.78(2) mezi fosfory a 169.18(2)° mezi atomy chlóru.

Tabulka č. 2.5 Vybrané vzdálenosti a úhly [Å,°] ve strukturách látek 5, 6, A, B.

Parametr	5 – molekula 1	5 – molekula 2	A	6	B
Fe-Cg1	1.6469(10)	1.6501(9)	1.6406(7)	1.631(3)	-
Fe-Cg2	1.6619(8)	1.6562(7)	1.6521(9)	1.640(4)	-
< Cg1-Fe-Cg2	172.47(5)	177.63(2)	177.55(7)	177.8(2)	-
C1-Cg1-Cg2-C6	7.76(6)	3.25(3)	-	11.5(6)	-
C=O	1.238(2)	1.235(2)	-	1.233(7)	1.234(3)
< O-C-N	119.82(17)	120.86(16)	-	118.7(5)	119.8(2)
O-N-C1-C11	1.60(17)	1.60(16)	-	1.4(5)	-
C11-N	1.360(2)	1.360(2)	-	1.356(8)	1.359(3)
C12-N-C14	116.72(15)	115.92(14)	-	116.3(5)	116.1(2)
N-C12-C13-P1	168.06(13)	167.20(13) (N2-C62-C63-P3)	-	176.4(4)	-
N-C14-C15-P2	178.49(12)	176.53(12) (N2-C64-C65-P4)	-	-176.7(4)	-
< Cg3-P-Cg4	96.31(3)	110.50(3)	-	112.16(8)	103.74(9)
< Cg5-P-Cg6	107.15(5)	99.25(4)	-	90.56(8)	104.07(9)
< rovin Ph1-Ph2	9.82(14)	-112.82(13)	-	48.7(3)	-
< rovin Ph3-Ph4	-24.70(13)	54.34(11)	-	179.5(4)	-
P1-P2	7.2181(7)	6.2712(7)	-	6.680(2)	-
P1-S1	1.9577(8)	1.9571(8)	1.9532(5)	-	-
P2-S2	1.9518(7)	1.9561(7)	-	-	-
P1-Pt(Pd)	-	-	-	2.2633(14)	2.3207(5)
P2-Pt(Pd)	-	-	-	2.2470(16)	2.3126(5)
< P1-Pt(Pd)-P2a	-	-	-	96.89(6)	165.78(2)
<Cl1-Pt(Pd)-Cl2				86.69(5)	169.18(2)

Pozn. Definice kruhů: Cp1 = C1-C5, Cp2 = C6-C10, Cg1 a Cg2 jsou geometrické středy cyklopentadienylů. Ph1 = C16-C21, Ph2 = C22-C27, Ph3 = C28-C33, Ph4 = C34-C39, Cg3 až Cg6 středy Ph.

Tabulka č. 2.6 krystalografická data pro sulfid a ligand

	Sulfid ligandu	Komplex ligandu
Vzorec	$\text{C}_{82}\text{H}_{82}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_4\text{S}_4$	$\text{C}_{82}\text{H}_{78}\text{Cl}_{16}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_4\text{Pt}_2$
M [g/mol]	1523.36	2316.40
Krystalová soustava	Monoklinická centrická	Monoklinická centrická
Prostorová grupa	P21/n	P21/n
a [Å]	16.7596(6)	12.2986(4)
b [Å]	17.0340(6)	14.2049(5)
c [Å]	25.7828(8)	25.4872(9)
α [°]	90	90
β [°]	90	90
γ [°]	90.405(1)	94.475(1)
V [Å³]	7360.4(4)	4439.1(3)
ρ [g/cm³]	1.3747	1.7330
Z	8	2
F	3184.0	2280.0
μ (MoKα) [mm⁻¹]	0.647	4.062
Teplota [K]	150	150
Počet měřených difrakcí	67184	22537
Počet pozorovaných difrakcí	16899	7808
Počet nezávislých difrakcí	13902	5980
R (pozorované difrakce) [%]	3.65	4.00
R, wR (všechny difrakce) [%]	5.02, 9.86	6.26, 11.44

3. Experimentální část

3.1 Použité chemikálie

Při syntézách byla použita rozpouštědla od firem LachNer (diethylether, methanol, dichlormethan), Penta (chloroform, pentan, hexan, toluen, ethylacetát, kyselina octová) a Sigma-Aldrich (absolutní ethanol). Toluen, 1,2-dimethoxyethan a diethylether byly sušeny stáním nad sodíkem, dichlormethan a chloroform stáním nad K_2CO_3 . Kvůli chromatografii a krystalizaci nebyla použita rozpouštědla dodatečně čištěna. Síra byla použita od firmy Lachema. Ostatní chemikálie byly od firem Sigma-Aldrich, Lach-Ner (ferrocen, pyridin, triethylamin, t-BuOK, 4-(dimethylamino)pyridin) a Fluka (*N,N*-dimethylformamid) a nebyly dále upravovány. Výchozí amin-hydrochlorid $HN(CH_2CH_2PPh_2)_2 \cdot HCl$ ⁴² a $[PtCl_2(cod)]$ ⁴¹ byly připraveny syntézou v naší laboratoři původní literatury.

3.2 Použité analytické metody

1H NMR Spektrum kyseliny ferrocenkarboxylové bylo měřeno na spektrometru Varian UNITY Inova 300 při rezonanční frekvenci 299.940 MHz. NMR Spektra 1H , $^{13}C\{^1H\}$, $^{19}F\{^1H\}$ a $^{31}P\{^1H\}$ byla měřena na spektrometru Varian UNITY Inova 400 při rezonančních frekvencích 1H : 399.951 MHz, ^{13}C : 100.583 MHz, ^{19}F : 376.293 MHz a ^{31}P : 161.902 MHz. Interní standard uhlíkových a vodíkových spekter byl tetramethylsilan. V případě fosforových spekter byla použita 85% kyselina fosforečná jako externí standard, standardem pro ^{19}F NMR byl $CFCl_3$. Spektra byla měřena v deuterovaném chloroformu při teplotě 25.0 °C a v případě ligandu byla změřena teplotní závislost od -25°C do 65 °C. Chemické posuny jsou udávány v jednotkách ppm.

Infračervená spektra byla získána na FT IR spektrometru Nicolet 6700. Měřené látky byly rozetřeny v nujolu a naneseny mezi dvě deštičky bromidu draselného.

Hmotnostní spektra byla změřena na spektrometru Bruker Esquire 3000 s použitím ionizace elektrosprejem (ESI). Ionty byly identifikovány porovnáním teoretického a experimentálního izotopového zastoupení.

Rentgenová struktura byla určena na difraktometru Bruker APEX-II CCD při teplotě 150(2) K. Bylo použito $MoK\alpha$ záření monochromatizované grafitovým monochromátorem vlnové délky $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$. Data byla korigována na absorpci záření pomocí metod zahrnutých v softwaru difraktometru. Struktury byly určeny přímými metodami a upřesněny

programem SHELXS-97⁴⁰. Poloha nevodíkových atomů byla upřesněna s anizotropními teplotními kmity. Vodíkové atomy byly umístěny do vypočtených geometrických poloh. Veškeré geometrické výpočty byly provedeny pomocí programu Platon.³⁷

3.3 Příprava (2-chlorobenzoyl)ferocenu

Tříhrdlá baňka o objemu 0.5 l byla vybavena magnetickým míchadlem, septem a dvouhrdlým adaptérem vybaveným teploměrem a vstupem pro dusík. Do baňky bylo naváženo 10.0 g (53.8 mmol) ferocenu, 9.41 g (53.8 mmol) 2-chlorbenzoyl chloridu a 120 ml dichlormethanu. Nálevka byla naplněna 7.2 g bezvodého chloridu hlinitého (54.0 mmol). Baňka byla profoukána proudem dusíku a uzavřena septem, následně byla umístěna do ledové lázně, přičemž obsah byl neustále míchán. Po vychlazení byl do baňky přidáván chlorid hlinitý tak, aby teplota nepřesáhla 5 °C. Průběh reakce byl indikován tmavomodrým zbarvením. Po přidání veškerého chloridu byl roztok míchán ještě 30 minut v ledové lázni a pak 2 hodiny při laboratorní teplotě. Následně byla baňka umístěna do drceného ledu, opatrně bylo přidáno 120 ml vody a roztok byl prudce míchán 30 minut. Směs byla nalita do dělicí nálevky a oddělená vodná fáze byla protřepána třikrát s 20 ml dichlormethanu. Spojené dichlormethanové fáze byly protřepány s 25 ml vody, třikrát s 20 ml 10% roztoku NaOH a vysušeny stáním nad MgSO₄. Po filtraci sušidla a odpaření na rotační vakuové odparce byla produktem viskózní červená kapalina. Výtěžek: 16.37 g (94% teoretického výtěžku). Získaný (2-chlorobenzoyl)ferocen byl přímo použit v následujícím kroku.

3.4 Příprava ferocenkarboxylové kyseliny

Tříhrdlá 250-ml baňka vybavená zpětným chladičem, magnetickým míchadlem a vstupem dusíku byla naplněna 26.01 g (232 mmol) *t*-BuOK, přes septum bylo přidáno 100 ml suchého 1,2-dimethoxyethanu a za stálého míchání bylo přidáno 1.2 ml (66.7 mmol) destilované vody. Následně bylo přidáno 16.37 g (50.3 mmol) surového (2-chlorobenzoyl)ferocenu rozpuštěného ve 40 ml 1,2-dimethoxyethanu. Původní tmavě rudá barva se změnila na žlutou a během 1.5 hodinového refluxování získala směs hnědou barvu. Směs byla po vychlazení vylita na ca. 500 g drceného ledu a roztok byl promyt 3× 30 ml etheru, spojené etherové fáze byly zpětně promyty 30 ml vody a 40 ml 10% NaOH. K spojeným vodným fázím byla opatrně přidávána 85% H₃PO₄, která vysrážela žlutohnědou sraženinu. Vysrážená kyselina byla odsáta na Büchnerově nálevce a promyta vodou. Pak byla ponechána

vyschnout na vzduchu. Surový produkt byl rozpuštěn ve 150 ml horké kyseliny octové. Následně byla přidána horká voda tak, aby vznikl nasycený roztok, který byl ponechán krystalizovat v termosce. Po týdnu byly vyloučené krystaly odsáty na Büchnerově nálevce, promyty 50% octovou kyselinou, destilovanou vodou a sušeny ve vakuovém exsikátoru nad NaOH. Výtěžek: 6.99 g (61 % teoretického výtěžku), tmavě hnědé krystaly.

Charakterizace:

^1H NMR (CDCl_3 , 25°C): δ 4.26 (s, 5 H, C_5H_5), 4.47 (zdánlivý t, $J = 1.8$ Hz, 2 H, C_5H_4), 4.87 (zdánlivý t, $J = 1.8$ Hz, 2 H, C_5H_4) ppm. Naměřená data odpovídají publikovaným hodnotám.³⁵

3.5 Příprava pentafluorofenylesteru kyseliny ferocenkarboxylové

Do první baňky bylo naváženo 0.691 g (3.00 mmol) kyseliny ferocenkarboxylové, 0.690 g hydrochloridu 1-[3-(dimethylamino)propyl]-3-ethylkarbodimidu (3.60 mmol) a 0.0738 g 4-(dimethylamino)pyridinu (0.60 mmol) a vloženo míchadlo. Baňka byla vypláchnuta proudem argonu a uzavřena septem. Do druhé baňky bylo naváženo 0.663 g pentafluorofenolu (3.60 mmol), který byl následně rozpuštěn v 10 ml suchého dichlormethanu. Baňka byla též vypláchnuta argonem a uzavřena septem. Roztok z této baňky byl přenesen do první baňky za neustálého míchání a chlazení směsi v ledové lázni. Baňka byla ještě promyta 5 ml dichlormethanu, které se přenesly do reakční banky spolu s dalšími 15 ml čistého dichlormethanu. Baňka s reakční směsí byla obalena alobalem a směs míchaná do druhého dne. Výsledkem byl tmavě hnědý roztok. Reakce byla ukončena přidáním nasyceného vodného roztoku NaCl. Vodní fáze byla promyta 10 ml dichlormethanu a spojené organické fáze byly sušeny nad bezvodým síranem horečnatým po dobu 10 minut. Po odfiltrování síranu a odpaření filtrátu na rotační vakuové odparce byl produkt přečištěn sloupcovou chromatografií v soustavě hexan:ethyl-acetát 5:1. Pás produktu byl odpařen na rotační vakuové odparce. Vzniklý ester byl získán jako oranžová olejovitá látka, která postupně ztuhla. Výtěžek: 1.060 g, což je 89 % teoretického množství.

Charakterizace:

^1H NMR (CDCl_3 , 25°C): δ 4.32 (s, 5 H, C_5H_5), 4.58 (zdánlivý t, $J = 2.0$ Hz, 2 H, C_5H_4), 4.98 (zdánlivý t, $J = 2.0$ Hz, 2 H, C_5H_4) ppm. ^{19}F NMR (CDCl_3 , 25°C): δ -153.1 (m, F_{ortho}), -158.8 (t, $^3J_{FF} = 22$ Hz, F_{para}), -162.9 (m, F_{meta}) ppm. ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 25°C): δ 67.02 (C_{ipso} C_5H_4), 70.43 (CH C_5H_5), 70.99 (CH C_5H_4), 72.78 (CH C_5H_4), 125.42 (br m, C_{ipso} C_6F_5), 137.93 (dm, $^1J_{CF}$

= 250 Hz, $CF_{\text{meta}} \text{ C}_6\text{F}_5$), 139.35 (dm, $^1J_{\text{CF}} = 253 \text{ Hz}$, $CF_{\text{para}} \text{ C}_6\text{F}_5$), 141.44 (dm, $^1J_{\text{CF}} = 250 \text{ Hz}$, $CF_{\text{ortho}} \text{ C}_6\text{F}_5$), 168.02 (C=O) ppm. Naměřená data odpovídají publikovaným hodnotám³⁶.

3.6 Příprava *N,N*-bis[2-(difenylfosfino)ethyl]amidu kyseliny ferocenkarboxylové

Do první baňky bylo naváženo 0.049 g 4-(dimethylamino)pyridinu (0.40 mmol) a 0.800 g pentafluorofenylesteru kyseliny ferocenkarboxylové (2.02 mmol). Baňka byla uzavřena septem a vypláchnuta argonem. Do druhé baňky bylo předloženo 1.430 g $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPH}_2)_2 \cdot \text{HCl}$ (2.99 mmol). I tato baňka byla vyfoukaná argonem, uzavřena septem a injekčně naplněna 20 ml suchého *N,N*-dimethylformamidu. Vzniklý bezbarvý roztok po přidání 3.0 ml triethylaminu (21.5 mmol) vytvořil bílou koloidní sraženinu. Tato směs byla injekčně přenesena do první baňky. Druhá baňka byla ještě vypláchnuta 5 ml *N,N*-dimethylformamidu a promytek byl též přenesen do první baňky. Výsledkem byla oranžově rudá reakční směs, která byla míchaná pod argonovou atmosférou po dobu 24 hodin v aparatuře obalené alobalem. Následně byla směs přefiltrována přes teflonový filtr, čímž se odstranil bílý zákal. Filtrát byl na rotační vákuové odparce odpařen téměř do sucha. Mírně tekutý zbytek se dále prakticky neodpařoval. Tento odparek byl rozpuštěn ve 20 ml dichlormethanu a v dělicí nálevce dvakrát protřepán 10 ml 3 M HCl. Spojené vodní fáze byly promyty jednou 5 ml dichlormethanu a spojené organické fáze dále protřepány dvakrát nasyceným vodním roztokem NaHCO_3 a dvakrát nasyceným roztokem NaCl. Organické fáze byly vysušeny stáním 10 minut nad MgSO_4 a po odfiltrování sušidla odpařeny se silikagelem. Preadsorbovaný produkt byl nanesen na kolonu silikagelu a ta byla eluována soustavou hexan:ethyl-acetát 3:1. Postupně se oddělily dva pásy. První, rychleji putující obsahoval pentafluorofenol a výchozí ester (0.11 g). Druhý pás byl vymyt postupnou změnou soustavy na hexan:ethyl-acetát (1:1). Po jeho odpaření bylo získáno 0.947 g žádaného amidu, což odpovídá 72 % teoretického výtěžku.

Charakterizace:

^1H NMR (CDCl_3 , 65°C): δ 2.31 (m, 4 H, CH_2P), 3.55 (m, 4 H, NCH_2), 4.15 (s, 5 H, C_5H_5), 4.15 (zdánlivý t, $J = 1.9 \text{ Hz}$, 2 H, C_5H_4), 4.40 (zdánlivý t, $J = 1.9 \text{ Hz}$, 2 H, C_5H_4), 7.28-7.42 (m, 20 H, PPH_2) ppm. ^1H NMR (CDCl_3 , -25°C): δ 2.30 (m, 2 H, CH_2P), 2.43 (m, 2 H, CH_2P), 3.48 (m, 2 H, NCH_2), 3.68 (m, 2 H, NCH_2), 4.15 (s, 5 H, C_5H_5), 4.19 (zdánlivý t, $J = 1.9 \text{ Hz}$, 2 H, C_5H_4), 4.31 (zdánlivý t, $J = 1.9 \text{ Hz}$, 2 H, C_5H_4), 7.35-7.53 (m, 20 H, PPH_2) ppm. $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 65°C): δ -19.3 (s) ppm. $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , -25 °C): δ -21.9 (s), -20.5 (s) ppm. $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 ,

–25 °C): δ 25.75 (d, $^1J_{PC} = 13$ Hz, CH₂P), 28.06 (d, $^1J_{PC} = 13$ Hz, CH₂P), 44.45 (d, $^2J_{PC} = 25$ Hz, NCH₂), 45.88 (d, $^2J_{PC} = 31$ Hz, NCH₂), 69.53 (CH C₅H₅), 69.95 (CH C₅H₄), 70.20 (CH C₅H₄), 76.25 (C_{ipso} C₅H₄), 128.49 (d, $^2J_{PC} = 7$ Hz, CH_{ortho} PPh₂), 128.66 (d, $^2J_{PC} = 7$ Hz, CH_{ortho} PPh₂), 128.69 (CH_{para} PPh₂), 129.07 (CH_{para} PPh₂), 132.57 (d, $^3J_{PC} = 18$ Hz, CH_{meta} PPh₂), 132.68 (d, $^3J_{PC} = 19$ Hz, CH_{meta} PPh₂), 136.78 (d, $^1J_{PC} = 11$ Hz, C_{ipso} PPh₂), 137.36 (d, $^1J_{PC} = 12$ Hz, C_{ipso} PPh₂), 170.30 (C=O) ppm. ESI + MS: m/z 654 [M + H]⁺, m/z 676 [M + Na]⁺, 692 [M + K]⁺. IR (nujol): ν/cm^{-1} 482 (w), 513 (m), 696 (s), 818 (w), 842 (w), 996 (m), 1105 (w), 1135 (m), 1292 (m), 1316 (w), 1514 (m), 1532 (w), 1608 (s, amid I). Elementární analýza vypočteno pro FeC₁₀H₉CON(CH₂CH₂PPh₂)₂·½CH₃COOCH₂CH₃: C 70.94%, H 5.86%, N 2.05%. Zjištěno: C 70.95 %, H 5.65 %, N 1.98%.

3.7 Příprava *N,N*-bis[2-(difenylthiofosfinoyl)ethyl]amidu kyseliny ferocenkarboxylové

Do baňky bylo naváženo 0.128 g *N,N*-bis[2-(difenylfosfino)ethyl]amidu kyseliny ferocenkarboxylové (0.196 mmol) a 0.016 g elementární síry (0.50 mmol). Směs byla zalita 10 ml suchého toluenu. Do baňky bylo vloženo míchadlo, baňka byla vyfoukaná argonem a uzavřena septem. Poté byla směs přes noc míchána při 60 °C. Druhý den byla směs ochlazená, přefiltrována přes PTFE filtr a odpařena. Surový produkt byl přečištěn chromatografií na silikagelu v soustavě dichlormethan:methanol 50:1. Produkt se eluoval jako široký oranžový pás. Jeho odpařením bylo získáno 0.117 g fosfinsulfidu MV10 v podobě oranžové látky, což je 82 % teoretického výtěžku. Krystaly vhodné pro rentgenostrukturní analýzu byly získány rekrystalizací z horké směsi ethyl-acetátu a hexanu (2:1).

Charakterizace:

1H NMR (CDCl₃, 25 °C) : δ 2.88 (m, 4 H, CH₂P), 3.77 (br s, 2 H, NCH₂), 3.95 (br s, 2 H, NCH₂), 4.21 (s, 5 H, C₅H₅), 4.34 (zdánlivý t, $J = 1.8$ Hz, 2 H, C₅H₄), 4.69 (zdánlivý t, $J = 1.8$ Hz, 2 H, C₅H₄), 7.40-7.50 (br s, 12 H, PPh₂), 7.82-8.00 (br s, 8 H, PPh₂) ppm. ^{31}P { 1H } NMR (CDCl₃, 25 °C): δ 37.9, 41.3 ppm. ^{13}C { 1H } NMR (CDCl₃, 25 °C): δ 31.0 (very br m, CH₂P), 42.8 (br s, NCH₂), 44.7 (br s, NCH₂), 69.70 (br s, CH C₅H₅), 70.59 (br s, CH C₅H₄), 75.54 (br s, C_{ipso} C₅H₄), 128.89 (br d, $^2J_{PC} = 10$ Hz, CH_{ortho} PPh₂), 130.98 (br d, $^3J_{PC} = 10$ Hz, CH_{meta} PPh₂), 131.74 (br s CH_{para} PPh₂), 132.46 (br s, C_{ipso} PPh₂), 172.00 (C=O) ppm. ESI + MS: m/z 718 [M + H]⁺, 740 [M + Na]⁺, 756 [M + K]⁺. IR (nujol): ν/cm^{-1} 612 (s), 624 (s), 691 (vs), 711 (s), 795 (m), 823 (w), 909 (w), 997 (s), 1103 (s), 1134 (m), 1241 (w), 1292 (m), 1310 (w), 1411 (w), 1513 (m), 1532 (w), 1605 (s, amid I). Elementární analýza vypočtena pro FeC₁₀H₉CON(CH₂CH₂PSPPh₂)₂·½CH₂Cl₂:

C 62.41%, H 5.04 %, N 1.84%, S 8.42%, P 8.15%. Zjištěno: C 62.19%, H 5.09%, N 1.66%, S 8.51%, P 8.15%.

3.8 Příprava platnatého komplexu z *N,N*-bis[2-(difenylthiofosfinoyl)ethyl]amidu kyseliny ferocenkarboxylové

Dvě baňky byly nahřáty nad horkovzdušní pistolí, vyfoukány argonem a uzavřeny septem. V první baňce bylo rozpuštěno 65.4 mg *N,N*-bis[2-(difenylfosfino)ethyl]amidu kyseliny ferocenkarboxylové (0.10 mmol) ve 4 ml dichlormethanu. Baňka byla znova vyfoukaná argonem a uzavřena. Ve druhé baňce bylo rozpuštěno 37.4 mg [PtCl₂(cod)] (0.13 mmol) v 1 ml dichlormethanu. Po vyfoukání argonem a uzavření baňky septem byla tento roztok pomocí injekční stříkačky přenesen k roztoku ligandu v první baňce. Vznikl oranžově rudý čirý roztok. Směs byla míchaná přes noc v baňce obalené alobalem a následně odpařena dosucha. Odparek byl rozpuštěn v 1 ml dichlormethanu a vysrážen vnesením do 20 ml pentanu. Produkt v podobě světle žluté sraženiny byl odsát na fritě, promyt pentanem a vysušen ve vakuovém exikátoru nad NaOH. Získáno bylo 0.0871 g komplexu, což je 95 % teoretického výtěžku.

Malé množství komplexu bylo rozpuštěno v minimálním množství dichlormethanu a převrstveno absolutním ethanolom. Krystalizace pozvolnou difuzí poskytla malé krystaly vhodné pro rentgenostrukturní analýzu.

Charakterizace:

¹H NMR (CD₂Cl₂, 25 °C): δ 1.95 (br s, 2 H, CH₂P), 3.24 (br s, 2 H, CH₂P), 3.81 (br s, 2 H, NCH₂), 4.19 (s, 5 H, C₅H₅), 4.27 (zdánlivý t, *J* = 1.7 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.31 (zdánlivý t, *J* = 1.9 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.41 (br s, 2 H, NCH₂), 7.00-7.80 (m, 20 H, PPh₂) ppm. ³¹P {¹H} NMR (CD₂Cl₂): δ 2.6 (s s Pt satelity, ¹*J*_{PtP} = 3574 Hz), 15.6 (s s Pt satelity, ¹*J*_{PtP} = 3538 Hz) ppm. ESI + MS: *m/z* 884 [FeC₁₀H₉CON(CH₂CH₂PPh₂)₂PtCl]⁺, 942 [M + Na]⁺, 958 [M + K]⁺. IR (nujol): ν/cm⁻¹ 582 (m), 668 (w), 695 (m), 722 (m), 780 (m), 810 (w), 832 (vs), 872 (s), 911 (m), 1009 (s), 1028 (w), 1087 (m), 1179 (m), 1242 (w), 1311 (m), 1339 (s), 1616 (m, amid I). Elementární analýza vypočteno pro FeC₁₀H₉CON(CH₂CH₂PPh₂)₂PtCl₂·½CH₂Cl₂: C 49.84%, H 4.01%, N 1.48%. Zjištěno: C 49.75%, H 3.84%, N 1.38%.

4. Seznam použitých zkratk

cod	1,5 – cyklooktadien
Cg	geometrický střed kruhu molekuly
Cp	η^5 - koordinovaný cyklopentadienyl
dppf	1,1'-bis(difenylfosfino)ferrocen
ESI	ionizace elektrosprejem
Fc	ferrocenyl
Hdpf	kyselina 1'-(difenylfosfino)ferrocen-1-karboxylová
HSAB	teorie měkkých a tvrdých kyselin a bází
IR	infračervená spektroskopie
Me	methyl
MS	hmotnostní spektrometrie
NMR	jaderná magnetická rezonance
Ph	fenyl

5. Použitá literatura

1. T.J. Kealy, P.L. Pauson, *Nature* **1951**, *15*, 1039.
2. S.A. Miller, J.A. Tebboth, J.F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, *114*, 632.
3. G. Wilkinson, M. Rosenblum, M.C. Whiting, R.B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2125.
4. E.O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch.* **1952**, *7b*, 377.
5. P. Štěpnička, *Chem. Listy.* **2008**, *102*, 791.
6. D. Seyferth, *Organometallics* **2001**, *20*, 2.
7. P.L. Pauson, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 637-639, 3.
8. C. B. Hunt, *J. Chem. Educ.* **1977**, *14*, 110.
9. Ch. Elschenbroich, A. Salzer, VCH, Weinheim, *Organometallics* **1989**.
10. C.H. Honeyman, D.A. Foucher, F.Y. Dahmen, *Organometallics* **1995**, *15*, 5503
11. K. J. Nikula, J. D. Sun, E. B. Barr, W. E. Bechtold, P. J. Haley, J. M. Benson, A. F. Eidson, D. G. Burt, A. R. Dahl, R. F. Henderson, *Fundam. Appl. Toxicol.* **1993**, *21*, 127.
12. G. Zhang, T. P. Zhao, Z. L. Wang; S. L. Liu, S. R. Long, J. Yang, *J. Macromol. Sci.* **2010**, *47*, 291.
13. E.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson, eds., Pergamon, Oxford, *Comprehensive Organometallic chemistry II* **1995**, *7*, ch. 31.3.4.
14. B. Seiwert, U. Karst, *Anal. Bioanal. Chem.* **2008**, *390*, 181.
15. M.F.R. Fouda, M.M. Abd-Elhazer, R.A. Abdelsamaia, A.A. Labib, *Appl. Organomet. Chem.* **2007**, *21*, 613.
16. K. Schlögl, *Monatsh. Chem.* **1957**, *88*, 601.
17. J. Tauchman, I. Císařová, P. Štěpnička, *Organometallics* **2009**, *28*, 3288-3302.
18. P.D. Beer, A. R. Graydon, A.O.M. Johnson, D.K. Smith, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2112
19. A. Pinto, U. Hoffmanns, M. Ott, G. Fricker, N. Metzler-Nolte, *ChemBioChem* **2009**, *10*, 1852.
20. M. A. L. Blackie, P. Beagley, C. K. Paul, C. Clarkson, J. R. Moss, P. J. Smith, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *688*, 144.
21. J. Matos, N. Vale, M. Taha, *Chem. Commun.* **2010**, *1*, 199.
22. J. E. Kingston, L. Ashford, P. D. Beer, M. G. B. Drew, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 251.
23. *Ferrocenes – Homogenous Catalysis, Organic Synthesis, Materials Science*, ed. A. Togni, T. Hayashi, VCH, Weinheim, 1995.
24. *Ferrocenes: Ligands, Materials and Biomolecules*, ed. P. Štěpnička, VCH, Weinheim, 2008.

25. R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533.
26. A. Bader, E. Lindner, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *108*, 27.
27. P. Štěpnička, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3787.
28. P. Štěpnička, I. Císařová, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 2807.
29. S. W. Chien, T. S. A. Hor in *Ferrocenes: Ligands, Materials and Biomolecules*, ed. P. Štěpnička, WILEY, Chichester, **2008**, kapitola 2, pp. 33 – 116.
30. (a) B. M. Trost, D. L. Vranken, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 395. (b) B. M. Trost, M. L. Crawley, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2921.
31. (a) J. Clayden, P. Johnson, J. H. Pink, M. Helliwell, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7033. (b) T. Mino, K. Kashihara, M. Yamashita, *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, *12*, 287. (c) C. M. Thomas, R. Mafua, B. Therrien, E. Rusanov, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3343. (d) S. Burger, B. Therrien, G. Süss-Fink, *Helv. Chim. Acta* **2005**, *88*, 478.
32. P. Štěpnička, J. Demel, J. Čejka, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *224*, 161.
33. J. Schulz, A. K. Renfrew, I. Císařová, P. J. Dyson, P. Štěpnička, *Appl. Organomet. Chem.*, *24*, 392.
34. J. D. G. Correia, A. Domingos, A. Paulo, I. Santos, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2477.
35. P. C. Reeves, *Org. Synth.* **1988**, *6*, 635.
36. J. Schulz, I. Císařová, P. Štěpnička, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2519–2530.
37. A. L. Spek, *Platon*, A Multipurpose Crystallographic Tool; Utrecht University: Utrecht, Nizozemsko, 2003; <<http://www.cryst.chem.uu.nl/platon/>>.
38. Muh-Mei Wei, Max Garcia-Melchor, Jean-Claude Daran, Catherine Audin, Agustí Lledós, Rinaldo Poli, Eric Deydier, Eric Manoury, *Organometallics* **2012**, *31*, 6669–6680.
39. K. K. Hii, M. Thornton-Pett, *Organometallics* **1999**, *18*, 1887–1896.
40. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **2008**, *64*, 112.
41. D. Drew, J.R. Doyle, A.G. Shaver, *Inorg. Synth.* **1972**, *13*, 47.
42. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 22–69